

Évaluation de méthodes de prélèvement et de caractérisation de nanomatériaux manufacturés dans l'air et sur des surfaces des milieux de travail

Maximilien Debia
Gilles L'Espérance
Cyril Catto
Philippe Plamondon
André Dufresne
Claude Ostiguy

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-952

NOS RECHERCHES travaillent pour vous !

Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes;

Assurer la diffusion des connaissances et jouer un rôle de référence scientifique et d'expertise;

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement :

- au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CNESST (preventionautravail.com)
- au bulletin électronique [InfoIRSST](#)

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec
2017
ISBN : 978-2-89631-914-5
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
janvier 2017

Évaluation de méthodes de prélèvement et de caractérisation de nanomatériaux manufacturés dans l'air et sur des surfaces des milieux de travail

Maximilien Debia¹, Gilles L'Espérance², Cyril Catto¹,
Philippe Plamondon², André Dufresne¹ et Claude Ostiguy^{1,3}

¹ Département de santé environnementale et santé au travail,
École de santé publique, Université de Montréal

² Centre de caractérisation microscopique des matériaux,
Polytechnique Montréal

³ IRSST

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-952



Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document.

En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

Cliquez recherche



Cette publication est disponible en version PDF sur le site Web de l'IRSST.



ÉVALUATION PAR DES PAIRS

Conformément aux politiques de l'IRSST, les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les personnes suivantes qui ont contribué à la réalisation de ce projet : Charlotte Allard, Michèle Bouchard, Denis Dieme, Etienne Dubé, Claude Émond, France Gagnon, Serge Kouassi, Jens Kroeger, Olivier Christian Mudaheranwa, Igor Pujalte, Brigitte Roberge et Michaela Skulinova.

Nous remercions aussi l'ensemble des intervenants des entreprises et des laboratoires qui nous ont permis de réaliser les différentes interventions.

Finalement, nous remercions l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) et Prima Québec (anciennement NanoQuébec) qui ont financé ce projet.

SOMMAIRE

La surveillance des niveaux de contamination de l'air par des nanomatériaux manufacturés (NMM) est une démarche complexe qui présente plusieurs incertitudes et limites notamment : la présence simultanée de particules de dimensions nanométriques qui ne sont pas des NMM, l'absence d'instruments validés permettant une mesure en zone respiratoire et la multiplicité des indicateurs à apprécier. Certains organismes, dont l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) en France et l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) au Québec soulignent aussi la nécessité de réaliser des prélèvements surfaciques afin d'attester la présence de dépôts de NMM. Le perfectionnement des techniques existantes et l'élaboration de nouvelles méthodes de prélèvement et de caractérisation des NMM sont donc nécessaires en vue d'une meilleure évaluation globale du risque d'exposition des travailleurs. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet dont l'objectif général est de développer des approches méthodologiques originales permettant une caractérisation poussée de l'exposition aux NMM dans les milieux de travail, sur les plans qualitatif et quantitatif.

Le projet est fondé sur la mise en œuvre de deux volets d'investigation complémentaires : un volet expérimental et un volet-terrain. Le premier [volet A - expérimental] avait pour objet l'examen, dans des conditions contrôlées en laboratoire, de différents dispositifs de collecte et d'analyse lors de la génération de nanoparticules (NP) de dioxyde de titane (TiO_2). Le second [volet B – terrain] consistait en une série de neuf interventions adaptées à différents milieux de travail en vue de tester divers appareils et procédures d'analyse ainsi que de mesurer des niveaux d'exposition des travailleurs québécois aux NMM.

Les méthodes investiguées pour la caractérisation des aérosols et des dépôts surfaciques incluent : (i) l'utilisation de divers instruments à lecture directe (ILD) (ex. : compteurs à noyau de condensation (CNC), compteurs optiques (OPC), photomètres laser, spectromètres de diamètre aérodynamique et de mobilité électrique); (ii) la microscopie électronique à transmission (MET) ou à balayage (MEB) à partir de différents dispositifs d'échantillonnage, tel que le préleveur de nanoparticules – Mini Particle Sampler® (MPS); (iii) les mesures de carbone élémentaire (CE); (iv) la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et (v) la spectrométrie Raman.

Les milieux investigués couvraient une variété de domaines (ex. : électronique, produits manufacturés, imprimerie, construction, énergie, recherche et développement) et ont inclus aussi bien des producteurs que des utilisateurs ou intégrateurs de NMM. Dans ces milieux de travail, nous avons retrouvé des matériaux carbonés comme les nanotubes de carbone (NTC) - simple paroi (SWCNT) ou multiparoi (MWCNT) -, des nanofibres de carbones (NFC), des nanométaux ou oxydes métalliques (TiO_2 , SiO_2 , oxydes de zinc, lithium de fer phosphate, titanate, oxydes de cuivre), des nanoargiles et de la nanocellulose.

Le projet a permis un avancement des connaissances sur les évaluations professionnelles aux NMM en documentant spécifiquement certaines tâches et procédés industriels (ex. : imprimerie et vernissage) ou certains NMM encore peu évalués (ex. : nanocellulose).

Les investigations effectuées nous amènent à proposer une stratégie permettant une évaluation plus précise des expositions aux NMM, en recourant à des techniques nécessitant un minimum de manipulations préanalytiques. La méthode recommandée consiste à effectuer, en deux temps, des évaluations systématiques des milieux de travail qui produisent et utilisent des NMM. Dans un premier temps, des évaluations utilisant deux différents ILD, soit le CNC et le photomètre-laser, ainsi que la collecte d'échantillons à analyser subséquemment en microscopie (MPS + MEB/MET) doivent permettre d'établir formellement qu'elles sont les tâches de travail qui génèrent des NMM. Dans un deuxième temps, lorsque l'exposition des travailleurs est confirmée, une quantification spécifique aux NMM détectés doit être entreprise. Pour approfondir la caractérisation de ces expositions, on retiendra les résultats suivants :

- i. les premiers essais concluants d'une technique de quantification par ICP-MS du contenu en oxydes métalliques d'échantillons prélevés en milieu de travail;
- ii. la possibilité de combiner différentes techniques de prélèvement avec les recommandations du National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) pour la mesure du carbone élémentaire comme indicateur de celle des NTC/NFC, mais également la limite de cette méthode associée à des interférences constatées avec les particules de noir de carbone nécessaires pour la synthèse des matériaux carbonés (ex., à l'un des sites investigués, la spectrométrie Raman a révélé que moins de 6 % des particules déposées sur les grilles de microscopie étaient des SWCNT);
- iii. les avantages évidents de l'utilisation du MPS (au lieu des traditionnelles cassettes 37 mm comme support aux grilles d'analyses microscopiques) qui permet une quantification des matériaux;
- iv. la grande influence du temps d'échantillonnage qui, induisant une surcharge des grilles d'analyses microscopiques, peut entraîner une surestimation des tailles moyennes des agglomérats de particules et une sous-estimation des concentrations de particules; et
- v. la faisabilité et la pertinence des analyses surfaciques effectuées avec des pompes d'échantillonnage ou de façon passive par diffusion sur des grilles de microscopie, pour évaluer la dispersion des NMM dans les milieux de travail.

Ces résultats originaux offrent des perspectives intéressantes pour l'évaluation des expositions aux NMM mais identifient également un certain nombre de limites en lien avec ces évaluations. L'amélioration des méthodes d'échantillonnage/d'analyse permet de mieux comprendre les expositions aux NMM et d'adapter les moyens de maîtrise à mettre en place afin de limiter le plus possible les expositions professionnelles.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE	III
TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XI
1. PROBLÉMATIQUE	1
1.1 ANTÉCÉDENTS ET PRÉALABLES	1
1.2 EXPANSION DU DOMAINE DES NANOTECHNOLOGIES (NT)	1
1.3 RISQUES POUR LA SANTE.....	2
1.4 INSUFFISANCE DES MESURES D'EXPOSITION ET DE SURVEILLANCE	2
2. ÉTAT DES CONNAISSANCES : REVUE DES MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET DE CARACTÉRISATION DES NP	5
2.1 MESURES EN TEMPS RÉEL	5
2.2 MESURES INTÉGRÉES	7
2.2.1 <i>Caractérisation par microscope électronique</i>	7
2.2.1.1 Types de microscopie	7
2.2.1.2 Comptage de fibres	7
2.2.1.3 Collecte des échantillons.....	8
2.2.1.3.1 Sur filtre	8
2.2.1.3.2 Sur grille.....	8
2.2.1.3.3 Préleveur de nanoparticules - Mini Particle Sampler® (MPS).....	9
2.2.1.3.4 Autres techniques.....	9
2.2.2 <i>Mesures du carbone élémentaire (CE)</i>	10
2.2.3 <i>Mesures par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)</i>	10
3. OBJECTIFS DE RECHERCHE	13
3.1 OBJECTIF GÉNÉRAL	13
3.2 OBJECTIFS SPÉCIFIQUES	13
4. MÉTHODOLOGIE	15
4.1 MATÉRIELS ET MÉTHODES	15
4.1.1 <i>Mesures en temps réel - Instruments à lecture directe (ILD)</i>	15
4.1.2 <i>Mesures intégrées - Analyses sur supports</i>	17
4.1.2.1 Microscopie électronique.....	17
4.1.2.1.1 Systèmes d'analyse en microscopie électronique	17
4.1.2.1.2 Dispositif de prélèvement par MEB/MET	18
4.1.2.1.3 Processus d'analyse par MEB/MET	19
4.1.2.2 Mesures du carbone élémentaire (CE).....	22

4.1.2.3	Mesures gravimétriques	22
4.1.2.4	Mesures par spectrométrie Raman.....	22
4.1.2.5	Mesures par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	23
4.1.3	<i>Protocole d'échantillonnage surfacique</i>	24
4.2	DESCRIPTION DU VOLET D'INVESTIGATION EXPÉRIMENTAL - VOLET A	25
4.3	DESCRIPTION DU VOLET D'INVESTIGATION TERRAIN - VOLET B.....	25
4.3.1	<i>Description des milieux d'intervention</i>	25
4.3.2	<i>Programme d'intervention</i>	27
5.	RÉSULTATS	29
5.1	VOLET EXPÉRIMENTAL [A].....	29
5.2	VOLET-TERRAIN [B].....	31
5.2.1	<i>Caractérisation des aérosols</i>	31
5.2.1.1	Concentrations numérique, massique et de surface spécifique (ILD)	31
5.2.1.2	Distributions granulométriques (ILD)	42
5.2.1.3	Résultats des analyses par microscopie MEB/MET	43
5.2.1.3.1	Utilisation des grilles sur filtre (cassettes 37 mm) (sites S1 à S9).....	43
5.2.1.3.2	Utilisation du MPS (sites S1 et S8)	54
5.2.1.4	Analyses du carbone élémentaire et analyses gravimétriques (site S1).....	56
5.2.1.5	Spectrométrie Raman (site S1)	57
5.2.1.6	Résultats des mesures effectuées par ICP-MS (site S8)	59
5.2.2	<i>Échantillonnage surfacique</i>	59
5.2.2.1	Site S1	59
5.2.2.2	Site S4	60
5.2.2.3	Site S8	61
6.	DISCUSSION.....	63
6.1	ÉVALUATION ET DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ET TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION .	63
6.1.1	<i>Volet A - expérimental</i>	63
6.1.2	<i>Volet B – milieux de travail</i>	63
6.2	DÉVELOPPEMENT D'UNE STRATÉGIE D'ÉVALUATION AMÉLIORÉE.....	65
6.2.1	<i>Phase 1 : Évaluation préliminaire</i>	65
6.2.2	<i>Phase 2 : Évaluation approfondie</i>	66
6.3	CONSIDÉRATIONS RELATIVES À LA MISE EN PLACE DE MOYENS DE MAÎTRISE	66
7.	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	67
	BIBLIOGRAPHIE.....	69

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Caractéristiques fonctionnelles des ILD et exemples.	6
Tableau 2 – Instruments à lecture directe (ILD) utilisés pour la caractérisation des aérosols.....	16
Tableau 3 – Paramètres d’analyse de l’ICP-MS (Université de Montréal)	23
Tableau 4 – Présentation des milieux d’intervention et des activités/tâches investiguées	26
Tableau 5 – Programme d’intervention dans les différents sites visités.....	27
Tableau 6 – Paramètres moyens obtenus avec l’analyse d’image pour les générations de TiO ₂ (7 nm, 1 mg/m ³) et prélèvement sur grilles filtrantes/MPS.	29
Tableau 7 – Paramètres moyens obtenus avec l’analyse d’image pour les générations de TiO ₂ (50 nm, 1 mg/m ³) et prélèvement sur grilles filtrantes/MPS.	29
Tableau 8 – Paramètres moyens obtenus avec l’analyse d’image pour les générations de TiO ₂ (7 nm, 1 mg/m ³) et prélèvement sur grilles pleines collées sur filtres.....	29
Tableau 9 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S1.	33
Tableau 10 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S2.	34
Tableau 11 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S3.	35
Tableau 12 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S4 de deux différentes matières (A et B).	36
Tableau 13 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S5.	37
Tableau 14 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S6.	38
Tableau 15 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S7.	39
Tableau 16 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S8.	40

Tableau 17 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S9.	41
Tableau 18 – Liste des cinq éléments les plus fréquemment identifiés par MET-EDS sur les grilles de microscopie utilisées sur chaque site	54
Tableau 19 – Compte de structures fibreuses de nanotube de carbone par case de la grille de microscopie et identification des cases dans la grille (site S1).....	55
Tableau 20 – Comptage des particules sur les grilles de microscopie prélevées durant la finition de plancher de bois avec un vernis contenant des nanoparticules de TiO ₂ et de SiO ₂ au site S8.....	56
Tableau 21 – Concentrations de carbone élémentaire (CE) et de poussières respirables mesurées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S1, durant l'activité 4..	56
Tableau 22 – Résultats des analyses surfaciques effectuées au site 1	60
Tableau 23 – Résultats des mesures de titane sur différentes surfaces avant et après nettoyage au site S4.....	61
Tableau 24 – Comptage de particules de TiO ₂ et de SiO ₂ par MET/EDS, déposées par diffusion et prélevées en utilisant les porte-grilles en support au site S8.....	61

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Principe de base du Mini Particle Sampler® (MPS) (R'mili et al., 2013).....	9
Figure 2 – Montage des instruments à lecture directe (ILD).....	17
Figure 3 – Grille indexée recouverte d'un film troué.	19
Figure 4 – Exemple de graphique pour la détermination du nombre de champs à observer lors des analyses microscopiques.	19
Figure 5 – Principales étapes de l'analyse d'image.	21
Figure 6 – Montage des dispositifs d'échantillonnage personnels sur un travailleur.	22
Figure 7 – Prélèvement surfacique sur une table dans une salle de production de NP.....	24
Figure 8 – Porte-grille de microscopie en aluminium.	24
Figure 9 – Évolution de la surface occupée par les particules dans les 30 champs évalués (7 nm, grille filtrante/MPS).	30
Figure 10 – Évolution de la surface occupée par les particules dans les 30 champs évalués (50 nm, grille filtrante/MPS).....	30
Figure 11 – Évolution de la surface occupée par les particules dans les 30 champs évalués (7 nm, grille pleine/filtre).....	31
Figure 12 – Grilles de microscopie saturées de TiO ₂	31
Figure 13 – Distribution granulométrique des particules générées au cours de l'activité 4 (récupération et nettoyage) au site S1.	42
Figure 14 – Distribution granulométrique des particules générées durant les activités 2 et 3 du procédé mis en œuvre au site S3.....	42
Figure 15 – Distribution granulométrique des particules générées durant l'activité 1 (test d'écoulement d'encre) investiguée au site S5.....	43
Figure 16 – Images par MEB des particules capturées dans l'air durant les activités 3 (T) et 4 (R1 à R4) ainsi que des particules prélevées sur des surfaces dans deux salles distinctes (A et B) au site S1.....	45
Figure 17 – Analyse par MET-EDS effectuée sur un échantillon prélevé au site S1 durant l'activité 4.	45
Figure 18 – Images par MEB des particules prélevées dans l'air respiré par les travailleurs du site S2 lors de l'activité 2 (R, C et D).	46
Figure 19 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S3 lors des activités 2 (C,D) et 4 (F,G).	46
Figure 20 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S4 lors des activités 1 (A) et 2 (B).	47
Figure 21 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S4 lors de l'activité 3.....	48

Figure 22 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S5.....	49
Figure 23 – Images par MET des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S5.....	50
Figure 24 – Images par MET et MEB de particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S6 durant les activités 5 et 6.....	51
Figure 25 – Images par MET des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S7 lors de l'activité 2.....	51
Figure 26 – Images par MET des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S8 lors des opérations de vernissage.....	52
Figure 27 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S9 lors de l'activité 5.....	53
Figure 28 – Schéma de l'ouverture de la grille de microscopie utilisée dans un MPS et déterminé par analyse d'image (site S1).....	55
Figure 29 – Spectres de référence obtenus aux longueurs d'onde 514, 633 et 785 nm pour les grilles seules (1re ligne), les grilles avec noir de carbone (2e ligne) et les grilles avec SWCNT (3e ligne) (site S1).....	58
Figure 30 – Spectres des 16 analyses effectuées sur la grille de microscopie (site S1).....	59
Figure 31 – Image par MET des particules fibreuses prélevées au site S4.....	60
Figure 32 – Images par MET de particules collectées sur les grilles des plaques au site S8.....	62

LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AIHA	American Industrial Hygiene Association
APS	<i>Aerodynamic particle sizer</i>
BF	Bruit de fond
CE	Carbone élémentaire
CNC	Compteur à noyau de condensation
ECM	Esters de cellulose mélangés
EEPS	<i>Engine exhaust particle sizer</i>
ELPI	<i>Electrical low pressure impactor</i>
ESPUM	École de santé publique de l'Université de Montréal
FMPS	<i>Fast mobility particle sizer</i>
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
ILD	Instrument à lecture directe
INÉRIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques (France)
INRS	Institut national de recherche et de sécurité (France)
IRSST	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
ME	Microscopie électronique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MPS	<i>Mini particle sampler</i> ®
MWCNT	Nanotubes de carbone multiparois
NFC	Nanofibres de carbone
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)
NMM	Nanomatériaux manufacturés
NP	Nanoparticules
NT	Nanotechnologies
NTC	Nanotubes de carbone
OPC	<i>Optical particle counter</i>
PPI	Impacteur personnel parallèle (<i>Parallel particle impactor</i>)
PUF	Particules ultrafines
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
SMPS	<i>Scanning mobility particle sizer</i>
SWCNT	Nanotubes de carbone monoparois
VMR	Valeur minimum rapportée

1. PROBLÉMATIQUE

1.1 Antécédents et préalables

Les travaux dont il est ici question constituent la suite logique des investigations entreprises par notre équipe, avec le soutien de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), au sujet des évaluations des expositions aux nanoparticules (NP), incluant les particules ultrafines (PUF) et les nanomatériaux manufacturés (NMM).

Un premier projet¹, financé par l'IRSST, a permis une première caractérisation de l'exposition à des NP chez des travailleurs de fonderies d'aluminium et chez des apprentis soudeurs à l'aide de compteurs de noyaux de condensation (CNC). Ces travaux exploratoires, les premiers à documenter la question au Québec, recommandaient d'approfondir la caractérisation de l'exposition notamment à travers l'élargissement et la diversification des indicateurs d'exposition à apprécier (Debia *et al.*, 2012a).

Par la suite, ont été effectuées la bonification et mise à jour d'un guide² de bonnes pratiques rassemblant « les connaissances scientifiques actuelles sur l'identification des dangers, les stratégies d'évaluation du niveau de nanomatériaux retrouvés dans différents milieux de travail, l'évaluation des risques et finalement l'application de différentes approches à la gestion des risques ». Cette mise à jour a permis de réaliser une série d'investigations dans différents milieux de travail, mettant en exergue le besoin d'une approche au cas par cas. Il est également ressorti « l'absence d'une méthode de mesure qui fasse consensus pour caractériser l'exposition des travailleurs aux nanomatériaux, rendant ainsi l'évaluation quantitative des risques difficile, voire impossible dans de multiples situations » (Ostiguy *et al.*, 2014).

Dans cette lignée, le présent projet explore plusieurs possibilités techniques pour améliorer le mesurage des NP dans les milieux de travail et également offrir l'occasion de les tester *in situ*. Une présentation exhaustive des types de NP, de leur comportement, des dangers pour la santé et la sécurité qui leur sont associés et des moyens de maîtrise ayant déjà été récemment effectuée dans le guide de bonnes pratiques mentionné ci-dessus (Ostiguy *et al.*, 2014); seuls quelques rappels sommaires de la problématique posée par ces composés seront présentés. La section suivante « État des connaissances » fournira une revue des méthodes de prélèvement et de caractérisation des NP.

1.2 Expansion du domaine des nanotechnologies (NT)

Les propriétés exceptionnelles des NMM ont propulsé le domaine des nanotechnologies (NT) qui représente aujourd'hui un enjeu sociétal majeur (Ostiguy *et al.*, 2008). Malgré un manque de traçabilité, on estime que plus de 1800 produits contenant des NMM sont commercialement disponibles (Vance *et al.*, 2015). L'implantation industrielle de procédés/produits développés en laboratoire génère à présent un accroissement important des volumes de NMM manipulés et du

¹<http://www.irsst.qc.ca/publications-et-outils/publication/i/100663/n/caracterisation-etcontrole-de-exposition-professionnelle-aux-nanoparticules-et-particules-ultrafines-r-746>

²<http://www.irsst.qc.ca/publications-et-outils/publication/i/100775/n/nanomateriaux-guide-r-840>

nombre de personnes potentiellement exposées (Ostiguy *et al.*, 2008). Une récente étude, qui dressait le portrait des NT dans les milieux industriels et de la recherche au Québec, indiquait que certaines NP étaient utilisées à des volumes annuels supérieurs à un kilogramme. Il s'agissait en l'occurrence du noir de carbone, des nanotubes de carbone (NTC) - monoparoi (SWCNT) et multiparoi (MWCNT), du graphène, des oxydes d'aluminium, de zinc et de silicium, des nanoargiles et de la cellulose nanocristalline. La plupart des établissements qui utilisent des NP sont de petites et moyennes entreprises qui ont d'autres activités industrielles, et la proportion de leurs activités qui recourent à des NP est inférieure à 10 %, sauf pour celles qui en produisent (Endo, 2014).

1.3 Risques pour la santé

Les études animales ont montré qu'à masse égale les NMM sont plus toxiques que leur équivalent de plus forte taille. Ils peuvent causer un stress oxydatif, une inflammation, une fibrose, la formation de granulomes et des effets sur le système circulatoire. Ces études ont également démontré que des modifications de la composition chimique, de la structure cristalline et des dimensions des NMM influencent directement leurs impacts biologiques (Ostiguy *et al.*, 2008, 2010; Shvedova *et al.*, 2012; Stone *et al.*, 2010). Ces résultats suscitent une certaine inquiétude à l'égard des risques potentiels attribuables aux expositions professionnelles aux NMM, que celles-ci surviennent par voie pulmonaire ou par voie cutanée (Monteiro-Riviere et Riviere, 2009; Ostiguy *et al.*, 2008, 2010; Riviere *et al.*, 2012; Saathoff *et al.*, 2011; Schaeublin *et al.*, 2012 ; van der Merwe *et al.*, 2009). En matière de réglementation, peu de valeurs limites d'exposition sont disponibles pour permettre de jauger le risque pour la santé des travailleurs exposés à ces composés. Cela a conduit plusieurs organismes, incluant l'IRSST, à invoquer le principe de précaution afin de minimiser l'exposition aux NMM (AFSSET, 2008; NIOSH, 2011; Ostiguy *et al.*, 2008, 2010, 2014).

1.4 Insuffisance des mesures d'exposition et de surveillance

La surveillance des niveaux de contamination des nanomatériaux manufacturés (NMM) dans l'air demeure une démarche complexe qui se heurte à plusieurs incertitudes et limites, notamment : (i) la présence simultanée de particules de dimensions nanométriques qui ne sont pas des NMM et (ii) la diversité des paramètres à mesurer (ex. : masse, nombre de particules, dimensions, distribution granulométrique, composition chimique, surface des particules, forme).

Pour surmonter les difficultés techniques liées au prélèvement et à la caractérisation des aérosols de NMM, de nouveaux échantillonneurs permettant le prélèvement d'échantillons personnels et l'analyse subséquente en laboratoire sont actuellement en phase de développement et de validation en milieu de travail (Cena *et al.*, 2015; Cena *et al.*, 2014; Cena *et al.*, 2011; Motellier *et al.*, 2011). Des limites méthodologiques pour la mise en place et l'interprétation des résultats de prélèvement ont également été établies. Ainsi, les prélèvements sur filtres peuvent sous-estimer la présence des particules les plus fines (Johnson *et al.*, 2010). Également, des difficultés à établir la relation entre le diamètre aérodynamique évalué avec des échantillonneurs sélectifs et le diamètre physique des particules déterminé en microscopie ont été rapportées (Noël *et al.*, 2013). Qui plus est, les méthodes actuelles d'estimation des expositions aux NMM dans l'air,

employant essentiellement des instruments à lecture directe, répondent de façon non spécifique à toutes les particules présentes dans l'air des milieux de travail.

Si plusieurs organismes élaborent des stratégies visant l'évaluation de l'exposition professionnelle aux NMM dans l'air (Debia *et al.*, 2012a; Kuhlbusch *et al.*, 2011; NIOSH, 2009; Witschger *et al.*, 2012), les méthodes de prélèvement surfacique spécifiques ne sont que peu étudiées. L'échantillonnage de surface peut pourtant permettre de déceler la présence de NMM sur les surfaces de travail, les équipements, la peau ou les vêtements de protection. Certains auteurs et organismes, dont l'INRS et l'IRSST, soulignent ainsi la nécessité de réaliser des prélèvements surfaciques afin de contrôler la présence de dépôts de NMM (Ostiguy, 2010; Ostiguy *et al.*, 2014; Witschger *et al.*, 2012; Woskie *et al.*, 2010).

C'est dans ce contexte que l'élaboration et la validation de méthodes de prélèvement et de caractérisation plus poussées des NMM dans l'air et sur des surfaces sont primordiales pour mieux appréhender les risques sanitaires potentiels pour la santé des travailleurs. En l'occurrence, le caractère original de cette étude consistera à établir, sur la base des techniques déjà existantes, la démarche la plus pertinente pour estimer l'exposition professionnelle au NMN en combinant lesdites techniques.

2. ÉTAT DES CONNAISSANCES : REVUE DES MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET DE CARACTÉRISATION DES NP

Cette section dresse la revue de la littérature portant sur les différentes méthodes couramment employées pour l'évaluation des expositions professionnelles aux NMM. Actuellement, la quantification et la caractérisation de ces expositions sont réalisées principalement avec des instruments à lecture directe (ILD) (mesures en temps réel, par opposition aux mesures intégrées qui nécessitent des analyses en laboratoire), par le biais d'analyses gravimétriques ou chimiques et/ou par des observations au microscope électronique de particules recueillies sur différents types de supports (Leskinen *et al.*, 2012; NIOSH, 2009).

Les combinaisons possibles de ces différents types de mesure constituent autant de différentes stratégies possibles pour évaluer l'exposition. Le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) propose, par exemple, une démarche par étape (NIOSH, 2009) comprenant : dans un premier temps, des mesures préliminaires avec un nombre limité d'ILD et une analyse en microscopie électronique (afin, d'abord, de confirmer la présence ou non de NP); puis, dans un deuxième temps, une caractérisation complète nécessitant une instrumentation plus spécialisée et des analyses chimiques spécifiques. Pour sa part, l'IRSST recommande « d'évaluer au minimum la concentration en nombre de particules, la distribution granulométrique, la surface spécifique et la composition chimique et d'établir également l'exposition en masse d'aérosol par fraction granulométrique afin de disposer d'un maximum d'informations pour permettre une évaluation de l'exposition » (Ostiguy *et al.*, 2014).

2.1 Mesures en temps réel

Les compteurs de noyaux de condensation (CNC) et les compteurs optiques de particules (OPC) peuvent être utilisés pour évaluer les émissions de NMM en mesurant des concentrations numériques de particules (nombre de particules/cm³). Plusieurs études-terrains ont rapporté l'utilisation de ces instruments pour des mesures de particules de Fe, Ni, Al et Si (Baron *et al.*, 2002; Fujitani et Kobayashi, 2008; Huang *et al.*, 2012; Maynard *et al.*, 2004; Methner *et al.*, 2010a; NIOSH, 2009; Peters *et al.*, 2009). L'utilisation combinée d'un CNC et d'un OPC permet notamment de couvrir une plus large plage granulométrique. En effet, un CNC mesure habituellement la concentration de particules qui ont des diamètres variant de quelques dizaines de nanomètres à plus de 1000 nm alors qu'un OPC peut généralement mesurer la concentration de particules de diamètres allant de 300 nm à 10 000 nm.

Il est également possible de recourir à des photomètres à diffusion de lumière (*light-scattering aerosol photometer*), tel qu'un DustTrak (TSI Inc.), pour la mesure d'aérosols fins. Les photomètres estiment des concentrations massiques. Ils sont largement utilisés en hygiène du travail et en hygiène de l'environnement pour la mesure de poussières dans divers environnements, y compris les bureaux, les ateliers de travail industriels et l'environnement extérieur (Bello *et al.*, 2009; Bello *et al.*, 2010; Evans *et al.*, 2010; Nilsson *et al.*, 2013; Raynor *et al.*, 2012).

Bien que plus grands et plus coûteux que les instruments de mesure mentionnés précédemment, d'autres sont aussi couramment utilisés à savoir : le spectromètre de mesure du diamètre de

mobilité électrique (SMPS : *Scanning Mobility Particle Sizer* ou FMPS : *Fast Mobility Particle Sizer*) et le spectromètre de mesure du diamètre aérodynamique (ELPI : *Electrical Low Pressure Impactor*). Ces appareils permettent d'obtenir à la fois les concentrations numérique et massique en fonction de la distribution granulométrique, c'est à dire selon différentes classes de tailles des particules (Bello *et al.*, 2010; Brouwer *et al.*, 2013; Leskinen *et al.*, 2012; Schlagenhauf *et al.*, 2012). La distribution granulométrique de l'aérosol est, en effet, un paramètre essentiel pour la caractérisation du risque pour la santé des nanoparticules, tenant compte que, lors de l'inhalation de NMM, le site de dépôt dans les voies respiratoires est fortement lié à la taille (Ostiguy *et al.*, 2014). Ces instruments permettent généralement de mesurer la concentration de tailles de particules variant de quelques nanomètres à plus de 500 nm, voire de plusieurs micromètres, selon l'instrument. Le Tableau 1 récapitule les caractéristiques fonctionnelles des ILD précédemment décrits.

Tableau 1 – Caractéristiques fonctionnelles des ILD et exemples.

Instrument	Description
Compteur de noyaux de condensation (CNC)	Mesure, par diffusion de la lumière, la concentration en nombre de particules par cm ³ . Comptage effectué après que les particules ont grossi par condensation de vapeur (isopropanol ou eau). Ex. : P-Trak 8525; TSI 3007 (TSI Inc.).
Compteur optique de particules (OPC)	Mesure, par diffusion de la lumière, la concentration en nombre des particules par m ³ en fonction de la granulométrie. Ex. : Aerotrak 9306 (6 fractions); Modèle 3330 (16 fractions) (TSI Inc.)
Photomètre laser	Mesure la concentration massique des aérosols par diffusion de la lumière, selon une calibration déterminée en laboratoire avec un test standardisé avec des poussières de l'Arizona. Ex. : Dust-Trak DRX 8533 (TSI Inc.).
Spectromètre de mobilité électrique (SMPS et FMPS)	Mesure les distributions granulométriques des particules dans l'air en fonction du diamètre de mobilité électrique déterminé à l'aide de plusieurs électromètres à faible limite de détection. Ex. : NanoScan SMPS 3910; FMPS 3091 (TSI Inc.)
Impacteur électrique en basse pression (ELPI)	Mesure la distribution granulométrique et la concentration en nombre de particules (particules/cm ³) en fonction de leur diamètre aérodynamique (12 fractions granulométriques).

La limitation principale de ces instruments tient à ce qu'ils sont non spécifiques, c'est-à-dire qu'ils réagissent à tous les types d'aérosols sans distinction quant à leurs compositions (ex. : les NMM eux-mêmes, les agglomérats de NMM, les particules fines et ultrafines non intentionnelles ou encore les particules du bruit de fond présentes dans tous les environnements de travail). En corollaire, la mesure du bruit de fond apparaît donc comme une étape cruciale dans la démarche d'évaluation des expositions aux NMM avec les ILD. Il est ainsi recommandé de comparer les concentrations avant ou après le travail (ou les mesures prises lorsqu'il n'y a pas de travail avec

celles prises lorsque le travail est en cours) (Dahm *et al.*, 2012). Des ratios (R) des concentrations durant les tâches de travail (T) sur les concentrations du bruit de fond (BF) peuvent être calculés afin de rendre plus explicites les résultats d'évaluation (Cena et Peters, 2011).

2.2 Mesures intégrées

Le niveau d'exposition des travailleurs aux NMM peut également être appréhendé par différents types de prélèvements qui seront analysés subséquemment en laboratoire. Parmi les analyses envisageables, on compte : (i) la caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) et par microscopie électronique à balayage (MEB), (ii) l'analyse thermo-optique spécifique du carbone élémentaire (CE) (NIOSH 5040) et (iii) le dosage par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).

2.2.1 Caractérisation par microscope électronique

2.2.1.1 Types de microscopie

La microscopie électronique (ME) est indubitablement la méthode de référence pour confirmer la présence, la forme et jauger le degré d'agglomération des NP (Bello *et al.*, 2009; Brouwer *et al.*, 2013; Fleury *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2010; Peters *et al.*, 2009; R'Mili *et al.*, 2011; R'mili *et al.*, 2013; Schlagenhauf *et al.*, 2012; Shepard et Brenner, 2014a; Van Landuyt *et al.*, 2014; Vorbau *et al.*, 2009). Plus précisément, l'observation des NP se fait couramment par MEB ou MET. La qualité de l'observation dépend généralement de la performance du microscope utilisé et du diamètre des NP, en tenant compte aussi de la résolution généralement plus élevée du MET par rapport à celle du MEB. Les deux approches conviennent généralement très bien pour les observations de NTC et de nanofibres de carbone (NFC) qui se retrouvent la plupart du temps fortement agglomérées dans les milieux de travail (Baron *et al.*, 2002; Bello *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2012; Maynard *et al.*, 2007; Maynard *et al.*, 2004; R'Mili *et al.*, 2011; Schlagenhauf *et al.*, 2012). Toutefois, l'observation de fibres individuelles de NTC, particulièrement les plus étroites (SWCNT), est souvent plus difficile par MEB.

Pour les NTC/NFC, qui comprennent des catalyseurs métalliques, une analyse chimique élémentaire peut compléter les observations en microscopie par une spectroscopie d'énergie dispersive par rayons X (EDS). Cette caractérisation par EDS s'applique tout autant aux cas des NP métalliques, et leur présence sous forme agglomérée dans la zone respiratoire de travailleurs a ainsi pu être confirmée dans plusieurs cas rapportés dans la littérature (Koivisto *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2011; Sahu et Biswas, 2010; Shepard et Brenner, 2014b; Tsai *et al.*, 2012; Tsai *et al.*, 2009b).

2.2.1.2 Comptage de fibres

Des comptages de particules fibreuses ou de structures contenant des particules fibreuses sont aussi cités dans la littérature dans le cas de possibles expositions aux NTC et NFC. Dans la majorité de ces études, les prélèvements ont été analysés selon la méthode (éventuellement adaptée) NIOSH 7402, traditionnellement utilisée pour le comptage des fibres d'amiante. Toutes

les particules ou les structures contenant des particules avec des ratios longueur/largeur supérieurs à 3 sont inventoriées sur un nombre représentatif et une sélection aléatoire d'ouvertures de grilles. La concentration en nombre de structures de NTC/cm³ est calculée à partir de la moyenne des comptes, de la surface des zones de comptage et du volume de prélèvement. Des structures de MWCNT de 0,002 structures de NTC/cm³ et de 193,6 structures de NTC/cm³ ont ainsi été mesurées dans la zone respiratoire de travailleurs effectuant respectivement des tâches de sonication (Dahm *et al.*, 2013; Dahm *et al.*, 2012) et de brassage pour former des matériaux composites (Han *et al.*, 2008). En ce qui a trait aux SWCNT, des comptes de particules de 0,002 à 0,013 structures de NTC/cm³ sont rapportés respectivement pour des tâches de récupération de matériaux et de nettoyage de réacteur (Dahm *et al.*, 2013; Dahm *et al.*, 2012; Ogura *et al.*, 2011).

2.2.1.3 Collecte des échantillons

Le succès de l'observation en microscopie électronique dépend en grande partie des méthodes d'échantillonnage des NP sur les supports à analyser. Cette section inventorie les diverses méthodologies de collecte qui peuvent être employées.

2.2.1.3.1 Sur filtre

Les particules d'un aérosol peuvent être recueillies au moyen d'un filtre en polycarbonate avec des pores de taille fixe et d'une pompe d'échantillonnage. Étant donné qu'un filtre de polycarbonate n'est lui-même pas conducteur, le revêtement d'une couche conductrice sur le filtre (par exemple, un dépôt d'or ou de platine en phase vapeur) est nécessaire soit avant ou après l'échantillonnage des particules. Une étude du Safe Work Australia a éprouvé l'efficacité de cette méthode pour faire une analyse par MEB lors d'un échantillonnage de MWCNT à l'aide d'un filtre en polycarbonate revêtu d'une couche d'or (pores de 100 nm) (Safe Work Australia, 2010).

2.2.1.3.2 Sur grille

Les particules d'un aérosol peuvent être échantillonnées de manière active, par aspiration, et collectées par impaction inertielle sur une grille de MET attachée ou collée à la surface d'une plaque de collecte (Birch *et al.*, 2011) ou d'un filtre (Debia *et al.*, 2012b; Ostiguy, 2014; Tsai *et al.*, 2009a; Tsai *et al.*, 2009b). Si un impacteur en cascade de plusieurs étages est utilisé (comme un ELPI ou un Sioutas [SKC, TSI Inc.]), les particules peuvent être recueillies selon leurs tailles et chaque classe analysée séparément. Diverses pompes pouvant exiger des débits élevés sont nécessaires pour capturer et faire circuler les aérosols au travers ces dispositifs multiétagés. À l'inverse, Tsai *et al.* recommandent d'utiliser de plus faibles débits d'air (0,3 L/min pour une cassette 47 mm) afin de s'assurer que les échantillons collectés ne soient pas surchargés avec des particules trop grosses, et de permettre d'augmenter le temps de séjour des particules dans les dispositifs pour améliorer la collecte des particules plus petites par mouvement brownien (Tsai, 2013).

2.2.1.3.3 Préleveur de nanoparticules - Mini Particle Sampler® (MPS)

Un groupe de recherche de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS), en France, a développé un instrument permettant spécifiquement de prélever des particules sur des grilles de MET (R'mili *et al.*, 2013) : le *mini particle sampler*® (MPS). Il s'agit d'un instrument où l'air prélevé dans la zone respiratoire des travailleurs passe à travers une grille de MET poreuse (Lacey, Holey ou Quantifoil) (Figure 1). Grâce à cette méthode, les NP peuvent être collectées et concentrées directement sur la grille d'observation du MET, mais en ayant la capacité, en contrepartie, de capturer des densités élevées en peu de temps. Pour une grille de MET poreuse de type Quantifoil possédant un diamètre de pores de 1,2 à 1,3 μm , une densité de $1,3 \times 10^7$ pores/ cm^2 , à un débit de prélèvement de 0,3 L/min, l'efficacité de collecte de nanoparticules de taille de 5 à 150 nm variait de 15 à 70 %, le minimum étant associé aux particules de 30 nm (R'mili *et al.*, 2013).

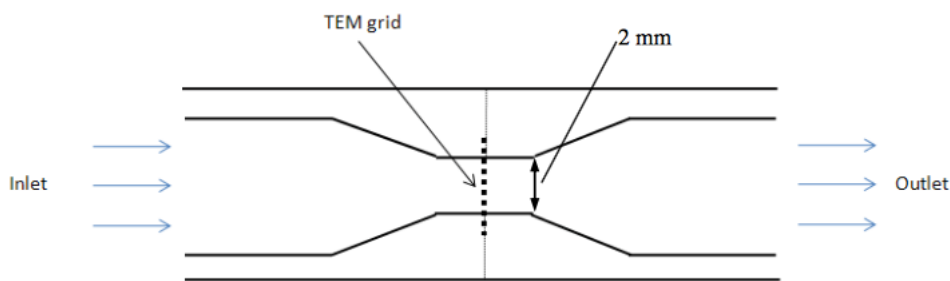


Figure 1 – Principe de base du *Mini Particle Sampler*® (MPS) (R'mili *et al.*, 2013).

2.2.1.3.4 Autres techniques

D'autres méthodes de collecte de NP sont également présentées dans la littérature dont une utilisant un filtre électrostatique (Bello *et al.*, 2008; Ku *et al.*, 2007) et une autre utilisant une méthode de répulsion thermophorétique (Bello *et al.*, 2008; R'mili *et al.*, 2011). Ces instruments utilisent respectivement une décharge électrique ou un gradient thermique pour recueillir les particules sur une grille de MET.

Des chercheurs ont employé une méthode adaptée pour prélever et quantifier le nombre de fibres d'amiante (NIOSH 7402) qui utilise un filtre pouvant être dissous après la collecte de particules avant de transférer ces dernières sur une grille de MET pour analyses subséquentes (Dahm *et al.*, 2012; Han *et al.*, 2008; Methner *et al.*, 2010a).

Finalement, des méthodes de prélèvements surfaciques peuvent aussi être utilisées pour échantillonner un environnement de travail. Ces méthodes utilisent, respectivement, un microvacuum ou des lingettes humides pour recueillir les nanoparticules présentes sur les surfaces de travail. Ces particules sont par la suite manipulées pour être transférées sur une grille de MET pour analyse qualitative subséquente en microscopie (ASTM, 2014).

2.2.2 Mesures du carbone élémentaire (CE)

Originellement développée pour évaluer les expositions aux émanations de moteur diesel (NIOSH, 2003), la mesure du carbone élémentaire, conformément à la méthode 5040 du NIOSH, est à présent proposée pour l'évaluation des expositions professionnelles aux NTC et aux NFC. Elle est reconnue comme une mesure spécifique et fiable (Birch *et al.*, 2011; NIOSH, 2003, 2013; Ono-Ogasawara et Myojo, 2011). Diverses études ont utilisé la méthode de mesure du NIOSH dans des installations industrielles utilisant des NTC et des NFC. Concernant l'exposition aux MWCNT, des concentrations de CE comprises entre 0,5 µg/m³ et 48 µg/m³ ont été mesurées dans la zone respiratoire des travailleurs. Les valeurs les plus basses ont été observées durant des opérations de ponçage de matériaux composites contenant ce type de NP (Heitbrink WF LL, 2013) et les plus élevées durant des opérations de manipulation de poudres (Ono-Ogasawara *et al.*, 2013). Concernant l'exposition aux SWCNT, les valeurs de concentrations de CE les plus basses dans la zone respiratoire des travailleurs n'atteignaient pas un seuil détectable durant des procédés de sonication (Lo LM HW, 2013), de manipulation manuelle et de nettoyage (Methner *et al.*, 2012a). Elles pouvaient par contre s'élever jusqu'à des concentrations de 38 µg/m³ durant la récupération de SWCNT d'un réacteur (Methner *et al.*, 2012a). Dans le cas des NFC, là encore, les niveaux de concentration de CE dans la zone respiratoire des travailleurs n'atteignaient pas des valeurs détectables durant des opérations de pesées de poudre du nanomatériau brut ou durant des opérations de ponçage de matériaux composites en contenant (Methner *et al.*, 2012a; Methner *et al.*, 2012b) et des concentrations pouvant s'élever à 1000 µg/m³ durant une opération de sciage à l'eau de matériaux composites contenant des NFC ont été rapportées (Methner *et al.*, 2012b).

L'utilisation d'impacteurs en cascade de type Sioutas ou micro-orifices de type MOUDI a également été mentionné dans la littérature pour des mesures de CE spécifiquement associées à différentes catégories de tailles de particules (Birch *et al.*, 2011; Ono-Ogasawara et Myojo, 2011).

2.2.3 Mesures par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Une alternative à la mesure de CE pour évaluer les expositions professionnelles aux NTC et aux NFC a été proposée par le biais d'une mesure des métaux utilisés comme catalyseur par ICP-MS (Birch *et al.*, 2011; Maynard *et al.*, 2004; Rasmussen *al.*, 2013; R'Mili *et al.*, 2011; Reed *et al.*, 2013). La quantité de NMM est ainsi estimée à partir des concentrations de métaux mesurées dans les échantillons. Il est toutefois nécessaire de caractériser le matériel brut afin que cette méthode soit applicable. Toutefois, Birch *et al.* rapportent les limites majeures de cette approche qui peut également mesurer des métaux non associés aux NFC et dont les limites de détection ne sont souvent pas assez basses pour des expositions à faible concentration (Birch *et al.*, 2011).

Plusieurs auteurs ont rapporté l'utilisation de méthodes de prélèvement sur des filtres qui sont subséquentement analysés en ICP-MS afin de quantifier les expositions à différents oxydes métalliques. Des concentrations d'oxyde d'aluminium dans la zone respiratoire de travailleurs

pouvant s'élever jusqu'à des valeurs de $157 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durant des opérations de nettoyage de réacteur après la production de nanoparticules d'oxydes d'aluminium ont notamment été mesurées (Methner *et al.*, 2010a). Berges *et al.* (2007) ont estimé des concentrations de dioxyde de titane fluctuant entre 10 et $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la zone respiratoire de travailleurs qui ensachent le TiO_2 (Berges *et al.*, 2007). Ont également été rapportées, des concentrations d'argent comprises entre $0,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durant des procédés de synthèse (Lee *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2011) et $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durant des opérations de nettoyage de réacteur à la suite de la production de nanoparticules d'argent (Methner *et al.*, 2010a). Finalement, des concentrations de fer de $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et de $335 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sont présentées toujours par Methner et ses collègues (2010) lors d'opérations de nettoyage de réacteur respectivement avec et sans mesures de maîtrise des expositions (Methner *et al.*, 2010a).

3. OBJECTIFS DE RECHERCHE

3.1 Objectif général

Ce projet vise à développer des approches méthodologiques originales pour prélever et caractériser, qualitativement et/ou quantitativement, les NMM spécifiques présents dans l'air et sur les surfaces des milieux de travail.

3.2 Objectifs spécifiques

Sur la base de la revue des méthodes existantes exposées dans la section 2 du présent rapport, les objectifs spécifiques visent à :

- comparer divers dispositifs de prélèvement et techniques d'analyse en tenant compte des différentes caractéristiques des NMM et autres paramètres d'exposition (ex. : dimensions, concentrations, durée d'exposition);
- contribuer au développement des méthodes usuelles de collecte et de caractérisation, à l'élaboration de nouvelles façons de faire et à la mise en place de stratégies novatrices;
- évaluer et documenter les niveaux d'exposition aux NMM retrouvés dans l'air et sur différentes surfaces (sol, surfaces de travail, instruments) de divers milieux de travail en mettant en œuvre les stratégies susmentionnées.

4. MÉTHODOLOGIE

Le projet est fondé sur la mise en œuvre de deux volets d'investigation complémentaires : un volet expérimental et un volet-terrain. Le premier [volet A – expérimental] consistait à examiner, dans des conditions contrôlées en laboratoire, différents dispositifs de collecte et d'analyse lors de la génération de TiO₂. Le second [volet B – terrain] comportait une série d'interventions adaptées à différents milieux de travail en vue de tester divers appareils et procédures d'analyse et de mesurer les niveaux d'exposition des travailleurs.

La présente section décrit plus en détail ces deux volets. Préalablement, elle présente un inventaire de l'instrumentation, des protocoles d'échantillonnage et des modalités des analyses.

4.1 Matériels et méthodes

L'accès à l'instrumentation utile au projet a été assuré par le laboratoire d'hygiène du travail de l'École de santé publique de l'Université de Montréal (ESPUM), l'IRSST, le Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM²) de Polytechnique Montréal et l'Unité d'analyse des biomarqueurs et des nanoparticules de l'ESPUM. Chaque laboratoire a également veillé à la calibration, dans les règles, des différents appareils.

4.1.1 Mesures en temps réel - Instruments à lecture directe (ILD)

Le Tableau 2 présente les différents ILD employés dans le cadre de nos investigations. Sauf mention contraire et faute d'autres possibilités, des mesures « quasi personnelles » ont été privilégiées. On entend par mesures « quasi personnelles » des mesures prises le plus près possible des voies respiratoires des travailleurs. Pour ce faire, ceux-ci étaient suivis par un de nos intervenants avec les instruments préalablement munis de sondes de prélèvement en Tygon®. Les ILD utilisés étaient disposés sur une plateforme mobile, suivant un montage semblable à celui illustré à la Figure 2. Les paramètres étaient mesurés à des intervalles de dix secondes sur la durée de la tâche de travail.

Tableau 2 – Instruments à lecture directe (ILD) utilisés pour la caractérisation des aérosols.

Modèle	Type d'instrument	Paramètre mesuré (unité de concentration)	Taille des particules mesurées (en nm)
P-Trak 8525 (TSI Inc.)	Compteur de noyaux de condensation (CNC)	Concentration numérique ($\#/cm^3$)	20 – 1 000
AeroTrak 9000 (TSI Inc.)	Batterie de diffusion	Concentration de surface spécifique de la fraction alvéolaire ($\mu m^2/cm^3$)	10 – 1 000
AeroTrak 9306 (TSI Inc.)	Compteur optique (OPC)	Concentration numérique ($\#/cm^3$) pour 6 fractions granulométriques (0,3 μm , 0,5 μm , 1 μm , 3 μm , 5 μm et 10 μm)	300 – 10 000
DustTrak DRX 8533 (TSI Inc.)	Photomètre laser	Concentration massique (mg/m^3) pour 4 fractions granulométriques (PM_{10} , $PM_{2.5}$, $PM_{respirable}$, et PM_{10})	100 – 15 000
EEPS 3090 (TSI Inc.)	Spectromètre	Diamètre de mobilité électrique Distribution granulométrique Concentration numérique ($\#/cm^3$) pour 32 fractions granulométriques	56 - 560
ELPI (Dekati)	Impacteur basse pression à détection électrique	Diamètre aérodynamique Distribution granulométrique Concentration numérique totale ($\#/cm^3$) pour douze fractions granulométriques	24 – 6 700

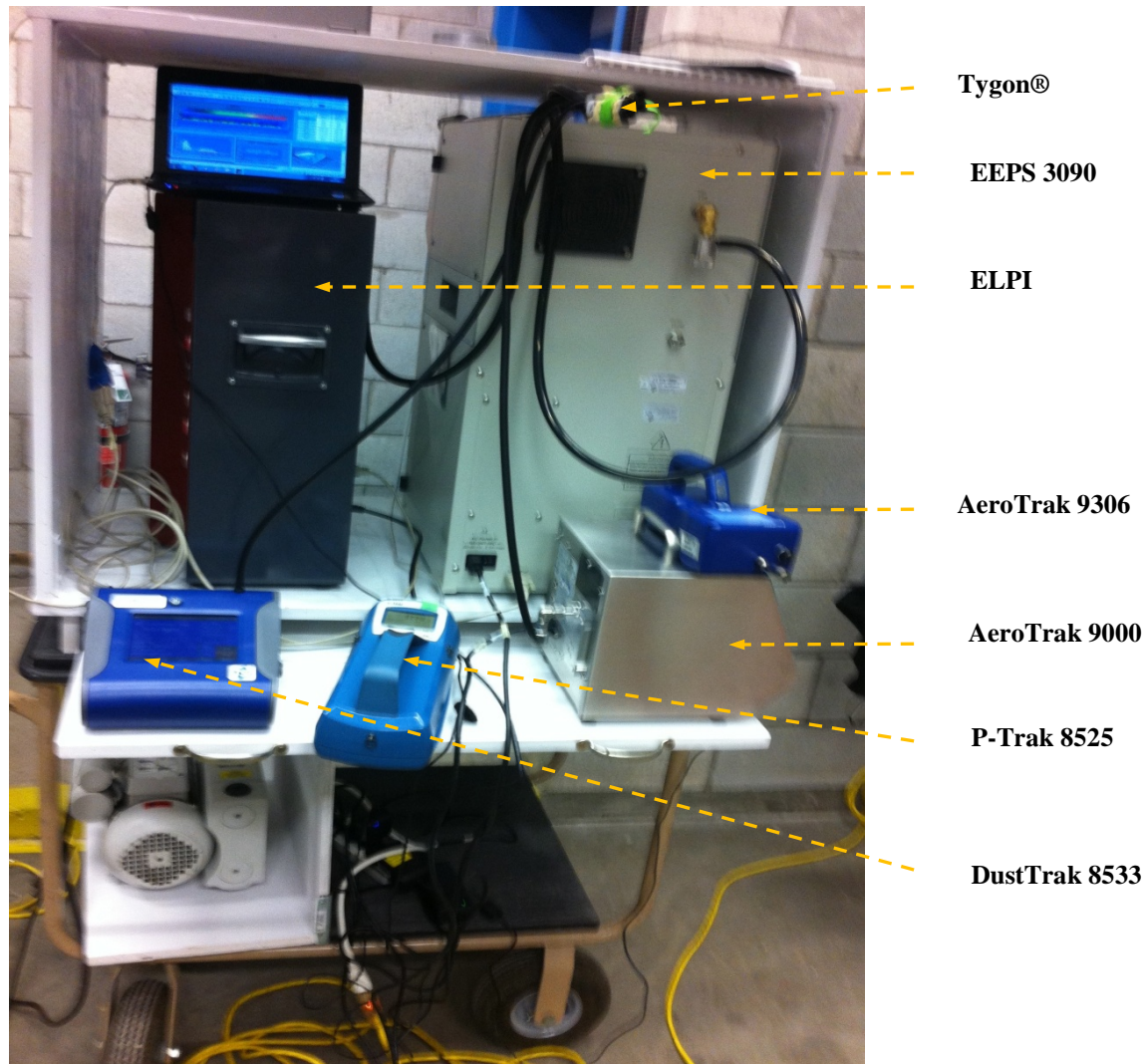


Figure 2 – Montage des instruments à lecture directe (ILD)

4.1.2 Mesures intégrées - Analyses sur supports

4.1.2.1 Microscopie électronique

4.1.2.1.1 Systèmes d'analyse en microscopie électronique

4.1.2.1.1.1 Microscopie à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'examiner la taille, le nombre, la morphologie et la composition élémentaire des particules capturées sur une grille de microscopie. Le MEB utilisé est un JEOL JSM-7600F équipé d'un canon à effet de champ (FEG) fonctionnant de 0,1 à 30 kV. Le microscope possède deux spectromètres pour la détection des rayons X, un à dispersion d'énergie (EDS) et un à dispersion de longueur d'onde (WDS). Le

microscope est également équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires, de deux détecteurs d'électrons rétrodiffusés ainsi que d'un détecteur d'électrons transmis (STEM).

4.1.2.1.1.2 Microscopie à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'examiner la taille, le nombre, la morphologie et la composition élémentaire des particules capturées sur une grille de microscopie. Le MET utilisé est un JEOL JEM-2100F équipé d'un canon à effet de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV. Le microscope est couplé à un détecteur rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ainsi qu'à un spectromètre des pertes d'énergie des électrons transmis (EELS). Le microscope possède deux caméras numériques.

4.1.2.1.2 Dispositif de prélèvement par MEB/MET

Dans le cadre de ce projet, les particules ont été collectées directement sur des grilles de microscopie afin d'éviter toute manipulation des échantillons. Plusieurs types de grilles de cuivre ayant un diamètre de 3 mm ont été utilisés pour effectuer la collecte des NP. La majorité était des grilles de cuivre classiques recouvertes d'un film de carbone continu (c.-à-d., dépourvu de trou) et possédant 200 ou 400 ouvertures par pouce (200 et 400 mesh, Agar Scientific). Des grilles indexées (Figure 3), recouvertes d'un film troué, ont également été utilisées (Quantifoil® 1.2/1.3 H7, Agar Scientific). Les grilles indexées permettent de référencer et d'inventorier les ouvertures analysées. De telles grilles sont compatibles avec les analyses par MET et MEB.

Différents dispositifs et procédés ont permis de collecter les particules sur les grilles :

- cassette 3 pièces équipée d'un filtre de polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon), 37 mm, 2,0 µm. Les grilles sont collées directement sur le filtre à l'aide d'une colle commerciale. L'air est par la suite aspiré à travers la cassette par une pompe GilAir (Gilian®) ou AirLite® (SKC, Inc.) à des débits compris entre 1,5 à 2,5 L/min;
- MPS développé par l'INERIS et décrit dans la section précédente (voir sous-section 2.2.1.3.3 et Figure 1). L'air est aspiré dans le MPS et passe au travers d'une grille de microscopie prétrouée (Quantifoil® 1.2/1.3, H7, Agar Scientific) à l'aide d'une pompe GilAir® à un débit de 0,3 L/min. Ces grilles sont recouvertes d'un film de carbone comportant des trous d'environ 1,3 µm et possédant 400 ouvertures par pouce (400 mesh) afin de mieux soutenir le film.

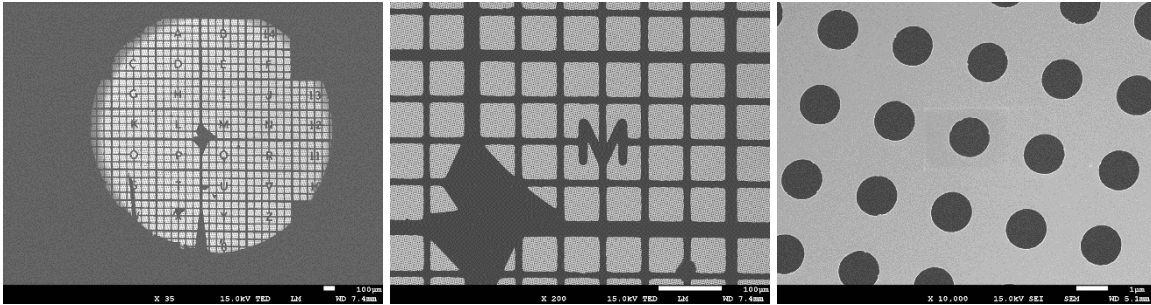


Figure 3 – Grille indexée recouverte d’un film troué.

4.1.2.1.3 Processus d’analyse par MEB/MET

4.1.2.1.3.1 Détermination du nombre d’observations requises par MEB/ MET

Il s’agit essentiellement pour chacun des paramètres stéréologiques d’intérêt de mesurer ce paramètre pour chaque objet présent dans chacun des champs caractérisés. Au fur et à mesure que les champs sont caractérisés, une représentation graphique de la valeur moyenne du paramètre mesuré pour chaque champ (champs #1, #2, #3, #4, #5, etc.. en abscisse) est tracée (Figure 4). Un tel graphique rend compte de la variation du paramètre d’intérêt d’un champ à l’autre. En même temps, la moyenne cumulative calculée pour le nombre croissant de champs est tracée sur le même graphique. Ainsi, pour le premier champ, la valeur de cette moyenne cumulative sera évidemment égale à la valeur du paramètre mesuré pour le premier champ puisqu’il n’y aura alors qu’une seule valeur. Pour le deuxième champ, cependant, la moyenne cumulative sera la moyenne de la mesure du paramètre d’intérêt obtenue pour les deux premiers champs et la valeur cumulative tracée pour le troisième sera la moyenne du paramètre pour les trois premiers champs. Au début, cette moyenne cumulative variera plus ou moins en fonction du nombre croissant de champs, mais cette valeur se stabilisera éventuellement pour un nombre suffisant de champs, si bien qu’un plateau sera observé. Le nombre de champs correspondant au début du plateau sera le nombre de champs minimal requis pour obtenir une moyenne du paramètre stéréologique d’intérêt jugée représentative de l’échantillon (valeur stable).

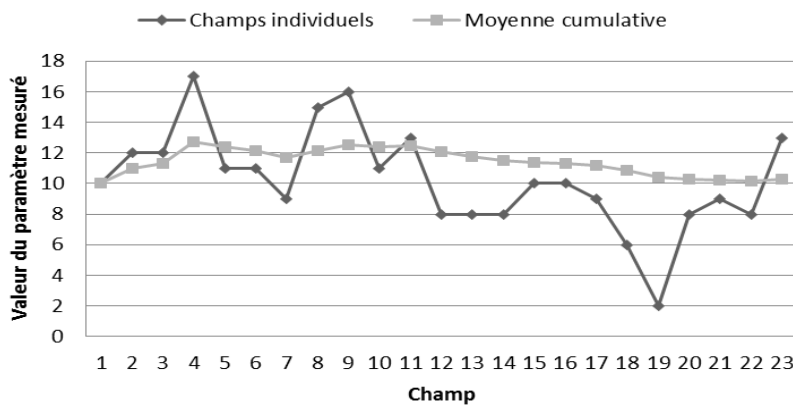


Figure 4 – Exemple de graphique pour la détermination du nombre de champs à observer lors des analyses microscopiques.

4.1.2.1.3.2 Traitement d'images par MEB/MET

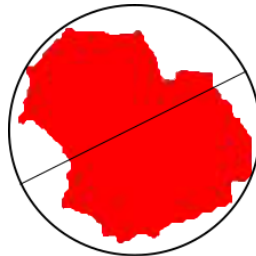
La première étape consiste à ouvrir l'image dans un logiciel d'analyse d'images et de la calibrer en fonction du grossissement utilisé lors de l'acquisition (Figure 5a). La deuxième étape, la plus importante, consiste à effectuer le seuillage des niveaux de gris afin de sélectionner les objets que l'on désire mesurer. Puisque le seuillage des niveaux de gris laisse parfois des régions non sélectionnées à l'intérieur des objets, une opération de remplissage manuelle doit être effectuée. Par la suite, une opération de déconnexion est réalisée afin de séparer les particules qui se touchent mais qui ne semblent pas être agglomérées (Figure 5b). Une opération de nettoyage est ensuite lancée afin d'effacer toute région ayant été sélectionnée lors du seuillage des niveaux de gris, mais ne faisant pas partie des objets à mesurer. Finalement, une dernière opération de remplissage et de nettoyage manuelle est effectuée afin de s'assurer que tous les objets devant être mesurés sont correctement sélectionnés (Figure 5c).

Les paramètres mesurés par le logiciel d'analyse d'image sont les suivants :

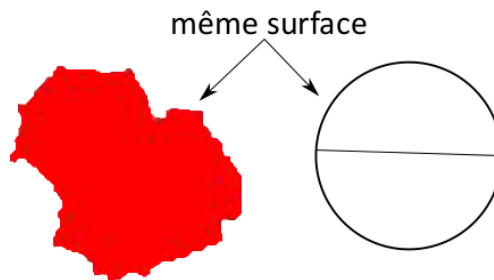
- le diamètre interne est le diamètre du plus grand cercle pouvant être entièrement inséré à l'intérieur de l'objet.



- le diamètre externe est le diamètre du plus petit cercle à l'intérieur duquel l'objet peut être inséré.



- Le diamètre circulaire est le diamètre d'un cercle ayant la même surface que l'objet.



La surface occupée par les particules est calculée en multipliant l'aire moyenne d'une sphère ($4\pi R^2$) par le nombre de particules comptées dans un nombre de champs déterminé.

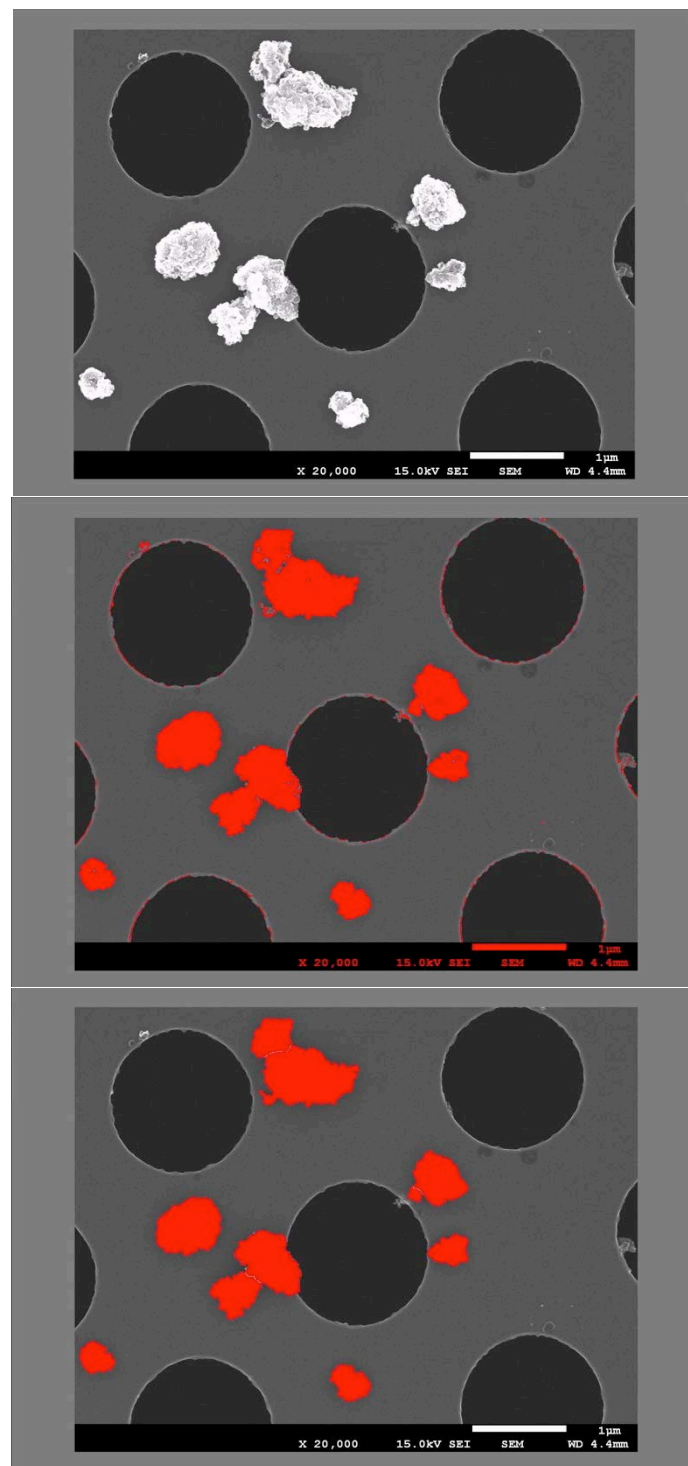


Figure 5 – Principales étapes de l'analyse d'image.

4.1.2.2 Mesures du carbone élémentaire (CE)

Trois différentes techniques d'échantillonnage ont été utilisées pour la mesure du carbone élémentaire (CE). La première technique applique les recommandations du NIOSH (NIOSH 5040) en utilisant des cassettes de 37 mm (3 pièces) (SKC, Inc.) munies de filtres en fibre de quartz associées à un cyclone GK 2.69 (BGI, Inc.) qui permet de collecter seulement la fraction respirable des aérosols. Les pompes GilAir® servant à cet échantillonnage étaient réglées à 4,2 L/min. Les deux autres techniques testées ont utilisé des impacteurs personnels parallèles (PPI) de particules (SKC, Inc.) associés là encore à des filtres en fibre de quartz. Des pompes Legacy (SKC, Inc. Cat No. 100-3000) et AirLite® réglées à 8 et 2 L/min ont respectivement servi à échantillonner les fractions respirables et thoraciques des aérosols. Les mesures ont été effectuées en parallèle sur un travailleur (Figure 6).



Figure 6 – Montage des dispositifs d'échantillonnage personnels sur un travailleur.

La méthode analytique, basée sur une analyse thermo-optique, est décrite par le NIOSH (méthode 5040). Les analyses ont été effectuées dans les laboratoires Galson, un laboratoire accrédité par l'American Industrial Hygiene Association (AIHA) - Laboratory Accreditation Programs (AIHA-LAP) (ISO 17025).

4.1.2.3 Mesures gravimétriques

La méthode IRSST 48-1 a été appliquée pour mesurer la concentration massique de la fraction respirable des aérosols. Des cassettes 37 mm (3 pièces) munies de filtres en chlorure de polyvinyle (PVC) avec des cyclones GS3 et des pompes réglées à 2,75 L/min ont été utilisées. Les analyses ont été faites dans les laboratoires de l'IRSST, accrédités par l'AIHA Laboratory Accreditation Programs (AIHA-LAP) (ISO 17025).

4.1.2.4 Mesures par spectrométrie Raman

Des analyses de spectroscopie Raman (inVia, Renishaw) ont été effectuées pour la caractérisation des NTC. Cette technique de caractérisation repose sur l'analyse de la diffusion

d'une lumière monochromatique provenant d'un laser projeté sur l'échantillon à analyser. Dans le cadre de cette étude, ce sont les grilles de microscopie en cuivre qui ont servi de substrat sur lequel ont été effectuées les analyses Raman. Une calibration a été réalisée pour déterminer les signaux de référence avec une grille intacte, une grille contenant du noir de carbone et une grille contenant des NTC (des SWCNT plus exactement). Les essais ont été effectués aux longueurs d'onde de 514 nm (gaz/Argon laser), 633 nm (gaz/He-Ne laser) et 785 nm (diode laser), afin de déterminer le meilleur SNR (*signal-to-noise ratio*) et donc la longueur d'onde laser optimale. Afin de valider la présence de NTC dans les échantillons, les différents spectres ont été comparés aux spectres de références.

4.1.2.5 Mesures par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Des analyses par ICP-MS ont été effectuées afin de déterminer des concentrations de TiO₂. Le principe de la technique de mesure en ICP-MS repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon liquide ou préalablement rendu liquide, en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Les particules sont collectées sur des filtres en esters de cellulose mélangés (ECM), 37 mm, 0,8 µm en utilisant une pompe d'échantillonnage. Les filtres ECM sont soumis à une digestion sur bloc chauffant à 135 °C dans un mélange d'acide nitrique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide fluorhydrique afin d'obtenir un mélange homogène et liquide. Un standard interne d'Indium (In) est ajouté dans l'échantillon suivant la méthode développée par l'Unité d'analyse des biomarqueurs et des nanoparticules de l'ESPUM (Pr Michèle Bouchard). L'ICP-MS est calibré et optimisé chaque jour avant l'analyse, en utilisant une solution standard de 1 ppb constituée d'éléments de masses faible, moyenne et élevée (masse atomique des différents isotopes : Lithium (Li) 7, Cobalt (Co) 59, Yttrium (Y) 89, Thallium (Tl) 205). L'analyse des échantillons est faite après celle de la détermination de la courbe standard à 5 points (0, 0,05, 0,5, 5 et 50 ppb). Le Tableau 3 détaille les paramètres d'analyse par ICP-MS utilisés.

Tableau 3 – Paramètres d'analyse de l'ICP-MS (Université de Montréal)

Puissance du plasma	1550 W
Distance entre la torche et le cône échantillonneur	10 mm
Gaz porteur	0,65 L/mn
Vitesse d'introduction de l'échantillon	0,10 rps*
Temps d'intégration	2 s
Temps de prise d'échantillon	75 s
Vitesse de prise de l'échantillon	0,5 rps
Débit du gaz de collision (hélium)	4,5 L/min

* Révolutions par seconde

4.1.3 Protocole d'échantillonnage surfacique

Trois techniques d'échantillonnage surfacique ont été utilisées dans le cadre de ce projet :

- prélèvements actifs effectués avec une cassette 37 mm filtre en PTFE avec grille de microscopie collée, pompe Gast, débit de 2,5 L/min sur une surface de 30 cm x 30 cm (900 cm²), durant 2 minutes (Figure 7). Une sonde de prélèvement en Tygon® flexible et à usage unique est fixée à l'extrémité de la cassette et les surfaces ont été échantillonnées selon la méthode par chevauchement en « S » ou « Z » (ASTM, 2008).
- collecte par dépôt/diffusion passive (pas d'utilisation de pompes) sur des plaques porte-grilles de microscopie en aluminium (Figure 8) conçues spécifiquement pour ce projet et positionnées à différents emplacements des milieux de travail, toujours perpendiculairement au sol.
- essuyage avec un filtre ECM préalablement humidifié (Méthode SOP-00006), sur une surface de 100 cm² à l'aide d'un gabarit de 10 cm par 10 cm spécifiquement pour des analyses en ICP-MS de TiO₂.

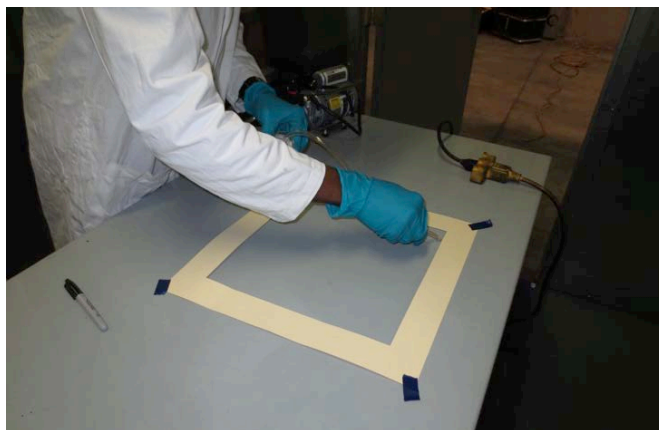


Figure 7 – Prélèvement surfacique sur une table dans une salle de production de NP.



Figure 8 – Porte-grille de microscopie en aluminium.

4.2 Description du volet d'investigation expérimental - volet A

Le premier volet du projet a consisté en des séries d'essais en chambre d'inhalation pour mettre en perspective l'efficacité relative de différents dispositifs de collecte et les possibilités de caractériser l'exposition à partir des échantillons recueillis.

La chambre d'inhalation de type *nose only* est munie d'un système d'inhalation de NP avec nébuliseur à collision 6 jets. Des NP de dioxyde de titane (TiO₂) ont été utilisées pour ces essais. Des NP de tailles unitaires 7 nm (T1) et 50 nm (T2) ont été générées à un niveau de concentration de 1 mg/m³. Les NP étaient échantillonnées sur des durées de 5 (D1), 10 (D2) et 20 (D3) minutes selon les cas.

Le contrôle des concentrations se fait par une combinaison de mesures gravimétriques et de lecture directe à l'aide d'un photomètre laser (DustTrak 8520). Un suivi en temps réel est aussi effectué à l'aide d'un SMPS. Dans le cadre de ce volet, plusieurs mesures ont été prises en simultané dans la chambre en plus des mesures habituelles :

- prélèvements sur grilles de microscopie filtrante placées dans un MPS (pompe GilAir® 5, débit de 0,3 L/min) et
- prélèvements sur grilles de microscopie pleines placées à l'intérieur d'une cassette 37 mm, filtre de PVC (pompe GilAir® 5, débit de 1,5 L/min).

4.3 Description du volet d'investigation terrain - volet B

Le second volet du projet a consisté à mesurer différents indicateurs d'exposition aux NMM dans divers milieux de travail pour éprouver les méthodes disponibles et différentes stratégies ainsi que documenter les niveaux de contamination.

Les interventions ont combiné : i) des mesures en temps réel des différents paramètres accessibles par les ILD présentés à la sous-section 4.1.1; ii) la collecte de différents échantillons pour la caractérisation qualitative et/ou quantitative des aérosols émis dans les milieux aux moyens des méthodes décrites à la sous-section 4.1.2; et, dans certains cas, iii) des prélèvements surfaciques subséquentment analysés par microscopie électronique ou par ICP-MS.

4.3.1 Description des milieux d'intervention

Dans chaque milieu, l'intérêt a été focalisé principalement sur les tâches présumées générer des NP et donc présentant les plus grands risques d'exposition des travailleurs. Le Tableau 4 dresse l'inventaire des neuf milieux visités (S1 à S9) et des activités étudiées au cours de nos interventions.

Tableau 4 – Présentation des milieux d'intervention et des activités/tâches investiguées

Site	Type de NP	Catégorie	Description des activités	
S1	SWCNT	P	Activité 1	Pesée des poudres brutes
			Activité 2	Mélange et homogénéisation
			Activité 3	Transfert et réaction
			Activité 4	Récupération et nettoyage
			Activité 5	Ensachage du matériau composite
S2	Nanocellulose cristalline	P	Activité 1	Déchiquetage
			Activité 2	Séchage et ensachage
S3	Nanométaux de cuivre	P	Activité 1	Nettoyage – ouverture du réservoir, récupération et tamisage (usine 1)
			Activité 2	Nettoyage – retrait et ensachage des chandelles et nettoyage à sec du filtre à chandelle (usine 1)
			Activité 3	Nettoyage – nettoyage humide du filtre à chandelle (usine 1)
			Activité 4	Nettoyage – lavage des chandelles de l'usine 1 avec de l'eau à haute pression (usine 2)
			Activité 5	Nettoyage - retrait et ensachage des chandelles et nettoyage à sec du filtre à chandelle (usine 2)
S4	NFC, lithium de fer phosphate, titanates	I	Activité 1	Pesée
			Activité 2	Transfert et réaction
			Activité 3	Récupération et nettoyage
S5	NP de zinc	I	Activité 1	Test d'écoulement d'encre
S6	MWCNT	I	Activité 1	Pesée
			Activité 2	Essai en rhéologie
			Activité 3	Homogénéisation
			Activité 4	Transvasement
			Activité 5	Sciage
			Activité 6	Sablage
			Activité 7	Essai <i>Dynamical Mechanical Analysis</i>
S7	MWCNT + nanoargile	I	Activité 1	Découpage
			Activité 2	Sablage
S8	TiO ₂ + SiO ₂	I	Activité	Procédé de vernissage
S9	Nanocellulose	P	Activité 1	Tamisage des copeaux déchiquetés
			Activité 2	Digestion
			Activité 3	Fonctionnalisation (lavage, filtrage et séchage)
			Activité 4	Broyage
			Activité 5	Tamisage et pesée des NP fonctionnalisées
			Activité 6	Tamisage et pesée des NP non fonctionnalisées

P : producteur; I : intégrateur

4.3.2 Programme d'intervention

Le Tableau 5 rend compte du programme d'intervention mis en œuvre pour appréhender l'exposition aux NMM dans les neuf milieux (S1 à S9) qui ont été investigués.

Tableau 5 – Programme d'intervention dans les différents sites visités

Site	Caractérisation de l'aérosol			Échantillonnage en surface
	ILD	MEB/MET	Autre analyse	
S1	X	F, MPS	CE (Fr, Fth), Raman	F
S2	X	F		
S3	X	F		
S4	X	F		MEB-MET/EDS(F) ICP-MS
S5	X	F		
S6	X	F		
S7	X	F		
S8	X	F, MPS	ICP-MS	MEB-MET/EDS(F), MEB-MET/EDS(PG),
S9	X	F		

F = Filtre ; MPS = *Mini particle sampler*® ; PG = porte-grille

CE = Carbone élémentaire ; Fr = Fraction respirable ; Fth = Fraction thoracique

Durant ces mesures en milieu de travail, l'ensemble des bonnes pratiques pour l'échantillonnage en hygiène du travail a été suivi : entretien préventif des équipements, calibration selon les exigences du fabricant, prise des débits des pompes avant et après échantillonnage, vérification des zéros, utilisation de cassettes témoins.

Les ILD ont été utilisés dans l'ensemble des milieux de travail. Des mesures systématiques de bruit de fond ont été faites avec les ILD avant la mise en œuvre des tâches de travail évaluées.

Des prélèvements pour analyses en microscopie avec une grille collée sur un filtre ont été effectués dans les 9 sites, alors que le MPS a été utilisé aux sites S1 et S8.

Des analyses de carbone élémentaire et par spectrométrie Raman ont été menées au site S1 alors que des mesures par ICP-MS ont été effectuées au site S8.

Des mesures surfaciques avec pompe d'échantillonnage et essuyage avec filtre imbibé ont été prises aux sites S1 et S8. Finalement, des portes-grille pour les prélèvements des particules déposées ont été utilisés au site S8.

5. RÉSULTATS

5.1 VOLET EXPÉRIMENTAL [A]

Les Tableau 6 à Tableau 8 présentent les résultats obtenus en utilisant la technique d'analyse d'images décrite à la sous-section 4.1.2.1.3.2. Le nombre de champs évalué est le même sur chacune des grilles (5, 10 et 20 minutes) soit 30 champs (864 μm^2).

Tableau 6 – Paramètres moyens obtenus avec l'analyse d'image pour les générations de TiO_2 (7 nm, 1 mg/m^3) et prélèvement sur grilles filtrantes/MPS.

	Diamètre interne (μm)	Diamètre externe (μm)	Diamètre circulaire (μm)	Nombre de particules analysées
5 minutes	0,24	0,52	0,38	578
10 minutes	0,27	0,54	0,41	440
20 minutes	0,26	0,60	0,43	527

Tableau 7 – Paramètres moyens obtenus avec l'analyse d'image pour les générations de TiO_2 (50 nm, 1 mg/m^3) et prélèvement sur grilles filtrantes/MPS.

	Diamètre interne (μm)	Diamètre externe (μm)	Diamètre circulaire (μm)	Nombre de particules analysées
5 minutes	0,15	0,38	0,27	264
10 minutes	0,24	0,57	0,41	281
20 minutes	0,28	0,65	0,48	293

Tableau 8 – Paramètres moyens obtenus avec l'analyse d'image pour les générations de TiO_2 (7 nm, 1 mg/m^3) et prélèvement sur grilles pleines collées sur filtres.

	Diamètre interne (μm)	Diamètre externe (μm)	Diamètre circulaire (μm)	Nombre de particules analysées
5 minutes	0,27	0,61	0,45	224
10 minutes	0,47	1,40	0,94	566
20 minutes	0,42	1,16	0,80	451

On ne note pas de fortes augmentations du nombre de particules en fonction du temps alors que les tailles moyennes des particules ont presque doublé entre la 5^e et la 20^e minute (Tableau 7 et Tableau 8). Ces résultats suggèrent une agglomération sur les grilles de microscopie.

Les Figure 9, Figure 10 et Figure 11 présentent les surfaces occupées par les particules dans les 30 champs mesurés en fonction du temps d'échantillonnage, respectivement pour chacune des trois grilles analysées. Dans tous les cas, quel que soit le type de diamètres mesurés, on n'observe pas une relation linéaire. Ces résultats suggèrent un effet de surexposition de certaines particules conséquemment à une saturation de la grille. Pour les particules de 7 nm capturées avec le MPS, la saturation semble même atteinte dès la 5^e minute. On constate que la méthode d'analyse d'image semble aussi moins efficace avec les particules de 7 nm suggérant là encore des limites liées aux nombres de particules. La Figure 12 montre des grilles de microcopie complètement saturées, donc inexploitable avec l'analyse d'image, qui ont été obtenues lors de tests avec des concentrations de TiO₂ de 5 mg/m³.

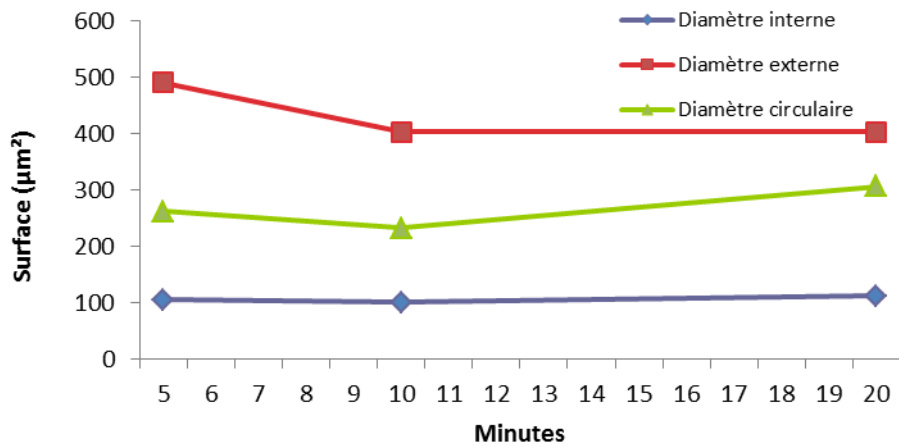


Figure 9 – Évolution de la surface occupée par les particules dans les 30 champs évalués (7 nm, grille filtrante/MPS).

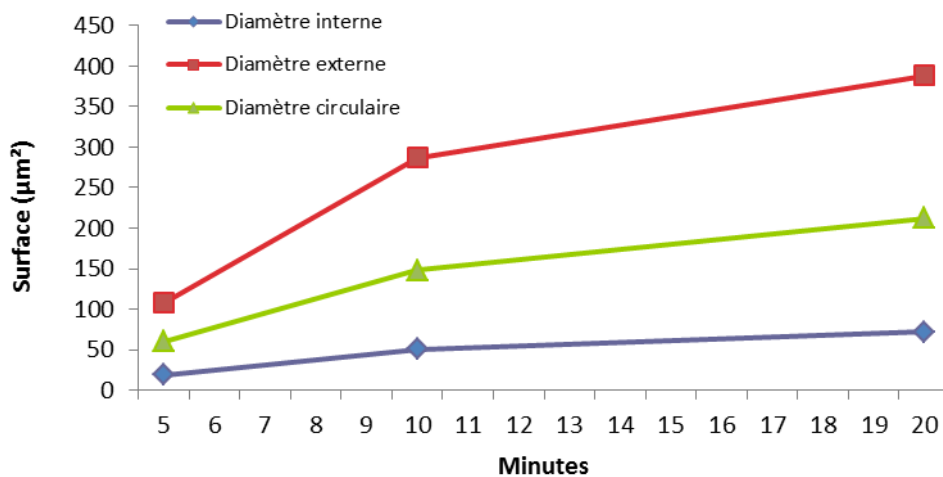


Figure 10 – Évolution de la surface occupée par les particules dans les 30 champs évalués (50 nm, grille filtrante/MPS).

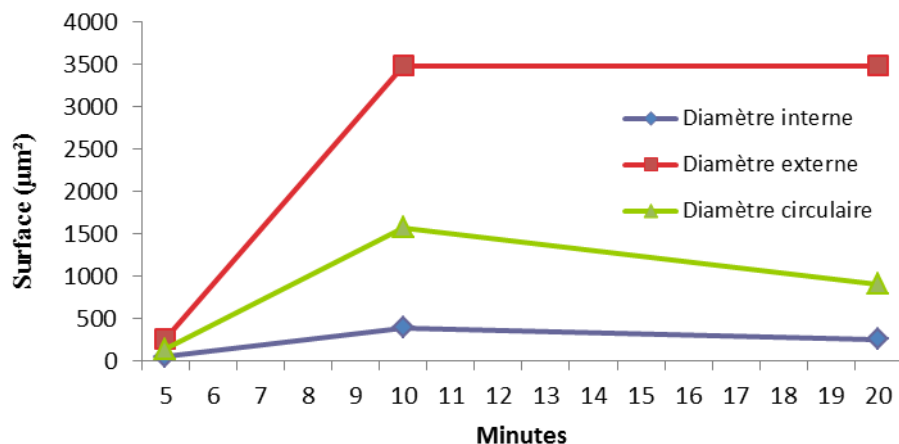


Figure 11 – Évolution de la surface occupée par les particules dans les 30 champs évalués (7 nm, grille pleine/filtre).

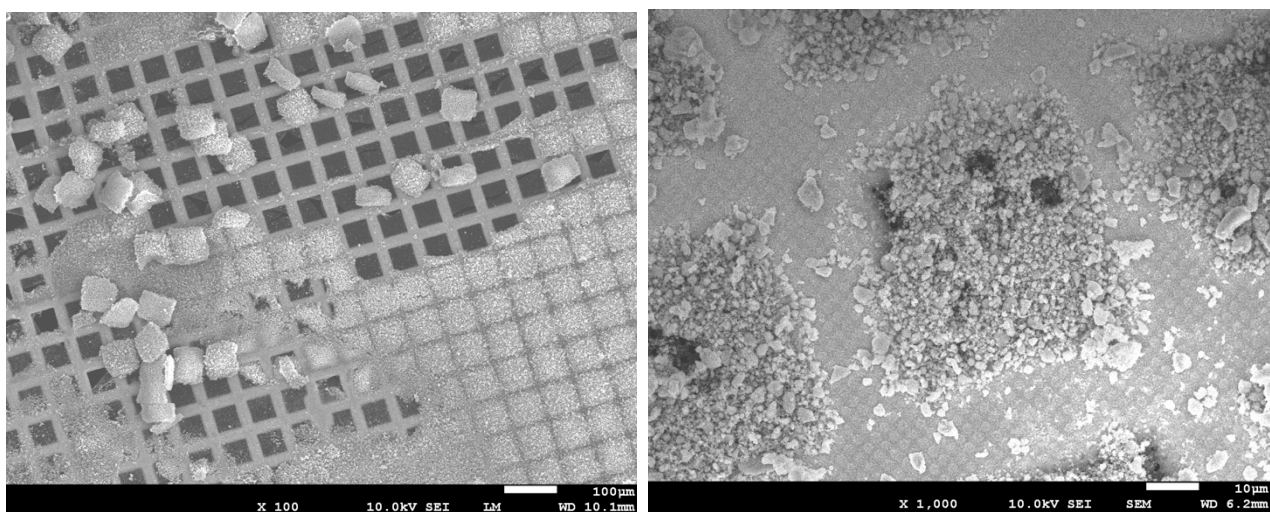


Figure 12 – Grilles de microscopie saturées de TiO₂.

5.2 VOLET-TERRAIN [B]

5.2.1 Caractérisation des aérosols

5.2.1.1 Concentrations numérique, massique et de surface spécifique (ILD)

Les tableaux (Tableau 9 à Tableau 17) rendent compte des différentes concentrations d'exposition mesurées avec le P-Trak, les modèles AeroTrak 9000 et 9306 et le DustTrak au cours des interventions effectuées dans le cadre du volet B de ce projet.

Cas S1. (Tableau 9) – Le DustTrak DRX détecte numériquement un accroissement important des concentrations de particules lors des activités 3 (transfert et réaction) et 4 (récupération et

nettoyage) de production de NMM dans ce milieu. Il faut toutefois considérer que les SWCNT ne sont présents que lors de l'activité 4 de nettoyage après la synthèse alors que, lors de l'activité 3 (transfert), des particules de noir de carbone et différents métaux sont utilisés.

Cas S2. (Tableau 10) – Une augmentation marquée des concentrations s'observe lors de l'activité 2 (séchage et ensachage), mais uniquement avec le DustTrak DRX et l'AéroTrak 9306, les deux autres instruments restent insensibles aux agglomérats de nanocellulose cristalline.

Cas S3. (Tableau 11) – L'activité 3 et, dans une moindre mesure, l'activité 2 – activités qui concernent toutes deux le nettoyage (respectivement humide et à sec) d'un filtre à chandelle utilisé pour la production de nanométaux de cuivre – résultent en une émission accrue de particules dans l'air. Cet accroissement s'observe clairement avec le deux modèles AéroTrak et le DustTrak DRX, mais de façon moins évidente avec le P-Trak, signe là encore d'une émission d'agglomérats.

Cas S4. (Tableau 12) – Le DustTrak DRX et l'AéroTrak 9306 détecte des augmentations de concentration, auquel le P-Trak et l'AéroTrak 9000 ne sont pas sensibles, lors des activités 2 (transfert et réaction) et 3 (récupération et nettoyage), en lien avec la mécanofusion effectuée dans ce milieu. Ces augmentations sont plus nettes dans le cas du mélange (B) (titanates) que du mélange (A) (lithium de fer phosphate).

Cas S5. (Tableau 13) – Les dispositifs de mesure utilisés mettent tous en évidence une émission particulaire accrue durant l'activité étudiée. Dans ce cas, les ratios d'accroissement du P-Trak sont comparables à ceux des autres instruments, signe d'une génération de particules fines et ultrafines.

Cas S6. (Tableau 14) – Les activités 3 (homogénéisation sur plaque chauffante d'un mélange) et 7 (essai DMA) font voir des ratios d'accroissement élevés pour le P-Trak et l'AéroTrak 9000. Les résultats mettent en évidence la génération d'aérosols lors de l'activité 6 (sablage). Dans le cas de l'activité 5 (sciage), seul le P-Trak observe un accroissement significatif de la mesure pendant la tâche en comparaison au bruit de fond; une tendance à la hausse semble toutefois se dégager avec les mesures prises par les autres ILD.

Cas S7. (Tableau 15) – Les comparaisons des activités 2 et 4, qui emploient une table de ventilation, avec respectivement les mêmes activités 1 et 3, sans ventilation, mettent clairement en évidence l'efficacité du dispositif à capturer les aérosols générés. Les ratios très élevés mesurés lors de l'activité 1 (découpage) avec l'ensemble des dispositifs sont encore plus élevés que ceux évalués lors de l'activité 3 (sablage) qui génère davantage de poussières.

Cas S8. (Tableau 16) – Le calcul systématique de ratios élevés avec chaque ILD utilisé dans ce cas rend compte de l'émission d'aérosols constitués à la fois de fines particules et d'autres agglomérées.

Cas S9. (Tableau 17) – Dans ce cas, comme dans celui de S2 – tous deux des producteurs de nanocellulose –, le P-Trak ne permet pas de détecter les accroissements d'émission qui sont en revanche clairement mesurés par le DustTrak DRX lors des activités 2, 4 et 6. Seul l'AéroTrak 9306 détermine aussi ces accroissements pour les particules de 1 µm ou plus.

Tableau 9 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S1.

S1 – 1 à 3		Activité 1			Activité 2			Activité 3 ¹		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³) *										
P-Trak		7509	7933	1,06	6864	7026	1,02	[7472-13115]	[11058-15369]	[1,17-1,48]
AeroTrak 9306	0,3 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	10 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire *										
AeroTrak 9000		33,3	35,57	1,07	43,14	42,49	0,98	[53,37-69,68]	[93-119,61]	[1,72-1,78]
Concentration massique (mg/m³) *										
DustTrak DRX	PM ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM _{2,5}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM _{resp}	40	58	1,45	68	66	0,97	[89-113]	[253-275]	[2,24-3,13]
	PM ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM _{total}	-	-	-	-	-	-	-	-	-

S1 – 4 à 5		Activité 4 ¹			Activité 5		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³) *							
P-Trak		[9633-11802]	[9871-11421]	[0,97-1,02]	9689	9536	0,98
AeroTrak 9306	0,3 µm	-	-	-	-	-	-
	0,5 µm	-	-	-	-	-	-
	1 µm	-	-	-	-	-	-
	3 µm	-	-	-	-	-	-
	5 µm	-	-	-	-	-	-
	10 µm	-	-	-	-	-	-
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire *							
AeroTrak 9000		[74-84,43]	[81,10-84,79]	[1,00-1,10]	52,88	53,37	1,01
Concentration massique (mg/m³) *							
DustTrak DRX	PM ₁	-	-	-	-	-	-
	PM _{2,5}	-	-	-	-	-	-
	PM _{resp}	[40-123]	[53-471]	[1,04-3,84]	65	66	1,02
	PM ₁₀	-	-	-	-	-	-
	PM _{total}	-	-	-	-	-	-

BF : mesure du bruit de fond; T : mesure durant la réalisation de la tâche; R : ratio de T sur BF

* Les concentrations sont rapportées en moyenne géométrique.

¹ Les intervalles des concentrations moyennes ont été rapportés dans les cas où plusieurs mesures ont été effectuées pour une même tâche; en l'occurrence, deux mesures ont été faites avec chaque instrument pour les activités 3 et 4 systématiquement, et le DustTrak DRX a également été utilisé pour l'activité 4.

Tableau 10 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S2.

S2 – 1 à 2		Activité 1			Activité 2		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)							
P-Trak		2400	3100	1,29	1500	1400	0,93
AeroTrak 9306	0,3 µm	126	135	1,07	12,8	13,4	1,05
	0,5 µm	20,6	23,3	1,13	1,8	4,5	2,50
	1 µm	4,2	5,9	1,40	0,3	3,6	12,0
	3 µm	0,42	0,63	1,50	0,03	0,8	26,7
	5 µm	0,4	0,61	1,53	0,04	1,3	32,5
	10 µm	0,07	0,11	1,57	0,01	0,5	50,0
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire							
AeroTrak 9000		33,3	35,57	1,07	43,14	42,49	0,98
Concentration massique (mg/m³)							
DustTrak DRX	PM ₁	0,047	0,089	1,89	0,0045	0,185	41,1
	PM _{2,5}	0,048	0,09	1,88	0,0045	0,195	43,3
	PM _{resp}	0,049	0,092	1,88	0,0046	0,223	48,5
	PM ₁₀	0,053	0,097	1,83	0,0048	0,451	94,0
	PM _{total}	0,053	0,097	1,83	0,006	0,604	101

Tableau 11 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S3.

S3 – 1 à 3		Activité 1			Activité 2			Activité 3		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)										
P-Trak		2213	2350	1,06	2213	2420	1,09	2213	3580	1,62
AeroTrak 9306	0,3 µm	49,1	53,1	1,08	49,1	59,8	1,22	49,1	50,8	1,03
	0,5 µm	8	8,8	1,10	8	10,3	1,29	8	10	1,25
	1 µm	0,7	0,8	1,14	0,7	1,03	1,47	0,7	1,4	2,00
	3 µm	0,03	0,04	1,33	0,03	0,07	2,33	0,03	0,09	3,00
	5 µm	0,02	0,03	1,50	0,02	0,08	4,00	0,02	0,1	5,00
	10 µm	0,004	0,005	1,25	0,004	0,02	5,00	0,004	0,03	7,50
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire										
AeroTrak 9000		0,4	0,4	1,00	0,4	6	15,0	0,4	15	37,5
Concentration massique (mg/m³)										
DustTrak DRX	PM ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM _{2,5}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM _{resp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PM _{total}	23	29	1,26	23	110	4,78	23	1090	47,4

S3 – 4 à 5		Activité 4			Activité 5		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)							
P-Trak		20240	28045	1,39	29860	19890	0,67
AeroTrak 9306	0,3 µm	113,4	102	0,90	58,8	80	1,36
	0,5 µm	19,9	31,3	1,57	8,8	13,2	1,50
	1 µm	1,7	5,5	3,24	0,9	1	1,11
	3 µm	0,1	0,2	2,00	0,06	0,08	1,33
	5 µm	0,1	0,1	1,00	0,05	0,08	1,60
	10 µm	0,02	0,01	0,50	0,01	0,01	1,00
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire							
AeroTrak 9000		72	82	1,14	70	49	0,70
Concentration massique (mg/m³)							
DustTrak DRX	PM ₁	-	-	-	-	-	-
	PM _{2,5}	-	-	-	-	-	-
	PM _{resp}	-	-	-	-	-	-
	PM ₁₀	-	-	-	-	-	-
	PM _{total}	50	60	1,20	38	33	0,87

Tableau 12 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S4 de deux différentes matières (A et B).

S4 – 1 à 3 (A)		Activité 1			Activité 2			Activité 3		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)										
P-Trak		1600	1500	0,94	1600	1600	1,00	1900	2000	1,05
AeroTrak 9306	0,3 µm	61	57	0,93	41	38	0,93	26	35	1,35
	0,5 µm	7	7	1,00	5	5	1,00	5	8	1,60
	1 µm	0,2	0	0,00	0,3	1	3,33	2	4	2,00
	3 µm	0,006	0,015	2,50	0,03	0,1	3,33	0,3	0,7	2,33
	5 µm	0	0,01	NA	0,03	0,1	3,33	0,2	0,6	3,00
	10 µm	0	0	NA	0	0,02	NA	0	0,1	NA
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire										
AeroTrak 9000		18	18	1,00	16	15	0,94	10	13	1,30
Concentration massique (mg/m³)										
DustTrak DRX	PM ₁	0,02	0,02	1,00	0,01	0,02	2,00	0,01	0,04	4,00
	PM _{2,5}	0,02	0,02	1,00	0,01	0,02	2,00	0,01	0,04	4,00
	PM _{resp}	0,02	0,02	1,00	0,01	0,02	2,00	0,01	0,05	5,00
	PM ₁₀	0,02	0,02	1,00	0,01	0,02	2,00	0,01	0,05	5,00
	PM _{total}	0,02	0,02	1,00	0,01	0,02	2,00	0,02	0,05	2,50

S4 – 1 à 3 (B)		Activité 1			Activité 2			Activité 3		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)										
P-Trak		2300	2400	1,04	1500	1700	1,13	1300	1300	1,00
AeroTrak 9306	0,3 µm	72	78	1,08	15	29	1,93	37	36	0,97
	0,5 µm	9	1	0,11	2	6	3,00	4	12	3,00
	1 µm	0,4	0,4	1,00	0,2	6	30,0	0,4	11	27,5
	3 µm	0,03	0,03	1,00	0,02	1,8	90,0	0,05	1,9	38,0
	5 µm	0,02	0,02	1,00	0,02	1,9	95,0	0,05	1,4	28,0
	10 µm	0	0	NA	0	0,6	NA	0	0,3	NA
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire										
AeroTrak 9000		15	17	1,13	10	11	1,10	8	11	1,38
Concentration massique (mg/m³)										
DustTrak DRX	PM ₁	0,02	0,03	1,50	0,02	0,15	7,50	0,01	0,2	20,0
	PM _{2,5}	0,02	0,03	1,50	0,02	0,16	8,00	0,01	0,21	21,0
	PM _{resp}	0,02	0,03	1,50	0,02	0,18	9,00	0,01	0,23	23,0
	PM ₁₀	0,02	0,03	1,50	0,02	0,3	15,0	0,01	0,29	29,0
	PM _{total}	0,02	0,03	1,50	0,02	0,32	16,0	0,01	0,29	29,0

Tableau 13 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S5.

S5		Activité 1		
Instrument		BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)				
P-Trak		2554	6960	2,73
AeroTrak 9306	0,3 µm	448	306	0,68
	0,5 µm	59	70	1,19
	1 µm	2	46	23,0
	3 µm	0	6	NA
	5 µm	0	2	NA
	10 µm	0	0	NA
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire				
AeroTrak 9000		-	-	-
Concentration massique (mg/m³)				
DustTrak DRX	PM ₁	0,0445	0,104	2,34
	PM _{2,5}	0,0447	0,113	2,53
	PM _{resp}	0,0451	0,133	2,95
	PM ₁₀	0,0467	0,158	3,38
	PM _{total}	0,0489	0,163	3,33

Tableau 14 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S6.

S6 – 1 à 4		Activité 1			Activité 2			Activité 3			Activité 4		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)													
P-Trak		4600	4705	1,02	6231	6722	1,08	6522	33390	5,12	4673	6641	1,42
AeroTrak 9306	0,3 µm	7,5	8,2	1,09	12,2	12,4	1,02	6,1	5,6	0,92	4,8	9,2	1,92
	0,5 µm	1,2	1,3	1,08	2,2	2,2	1,00	1	0,9	0,90	0,8	1,7	2,13
	1 µm	0,04	0,05	1,25	0,1	0,1	1,00	0,04	0,04	1,00	0,04	0,07	1,75
	3 µm	0,001	0,0001	0,10	0,003	0,004	1,33	0,002	0,002	1,00	0,001	0,003	3,00
	5 µm	0,0008	0,00006	0,08	0,001	0,002	2,00	0,0008	0,0008	1,00	0,0009	0,001	1,11
	10 µm	0,0001	0,0001	1,00	0,0003	0,0002	0,67	0,001	0,0001	0,10	0,0002	0,0001	0,50
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire													
AeroTrak 9000		33	40	1,21	68	68	1,00	36	99	2,75	29	54	1,86
Concentration massique (mg/m³)													
DustTrak DRX	PM ₁	0,09	0,1	1,11	0,2	0,2	1,00	0,07	0,06	0,86	0,11	0,08	0,73
	PM _{2,5}	0,09	0,1	1,11	0,2	0,2	1,00	0,07	0,06	0,86	0,11	0,08	0,73
	PM _{resp}	0,09	0,1	1,11	0,2	0,2	1,00	0,07	0,06	0,86	0,11	0,08	0,73
	PM ₁₀	0,13	0,1	0,77	0,2	0,2	1,00	0,07	0,06	0,86	0,11	0,08	0,73
	PM _{total}	0,13	0,1	0,77	0,2	0,2	1,00	0,07	0,06	0,86	0,11	0,08	0,73

S6 – 5 à 7		Activité 5			Activité 6			Activité 7		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)										
P-Trak		5807	20613	3,55	5807	30647	5,28	6049	22860	3,78
AeroTrak 9306	0,3 µm	7,9	8,9	1,13	8,7	9	1,03	4,6	5,8	1,26
	0,5 µm	1,1	1,4	1,27	1,4	1,4	1,00	0,7	0,8	1,14
	1 µm	0,03	0,1	3,33	0,1	0,1	1,00	0,04	0	0,00
	3 µm	0,003	0,01	3,33	0,01	0,02	2,00	0,002	0,001	0,50
	5 µm	0,004	0,007	1,75	0,009	0,03	3,33	0,001	0,0009	0,90
	10 µm	0,002	0,002	1,00	0,003	0,01	3,33	0,0003	0,0002	0,67
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire										
AeroTrak 9000		42	72	1,71	58	118	2,03	41	173	4,22
Concentration massique (mg/m³)										
DustTrak DRX	PM ₁	0,09	0,14	1,56	0,12	0,27	2,25	0,06	0,07	1,17
	PM _{2,5}	0,09	0,15	1,67	0,12	0,28	2,33	0,06	0,07	1,17
	PM _{resp}	0,09	0,15	1,67	0,12	0,29	2,42	0,06	0,07	1,17
	PM ₁₀	0,09	0,17	1,89	0,13	0,48	3,69	0,07	0,07	1,00
	PM _{total}	0,1	0,17	1,70	0,13	0,48	3,69	0,07	0,07	1,00

Tableau 15 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S7.

S7 – 1 à 4		Activité 1			Activité 2		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)							
P-Trak		2143	23 867	11,14	2143	4107	1,92
AeroTrak 9306	0,3 µm	78 088	133 818	1,71	78 088	135 954	1,74
	0,5 µm	4741	38 895	8,20	4741	9167	1,93
	1 µm	1513	30 581	20,21	1513	1663	1,10
	3 µm	292	7363	25,22	292	177	0,61
	5 µm	223	6 955	31,19	223	124	0,56
	10 µm	52	1 950	37,50	52	30	0,58
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire							
AeroTrak 9000		5,2	31,1	5,98	5,2	8	1,54
Concentration massique (mg/m³)							
DustTrak DRX	PM ₁	0,011	0,27	24,6	0,011	0,019	1,73
	PM _{2,5}	0,011	0,271	24,6	0,011	0,019	1,73
	PM _{resp}	0,011	0,274	24,9	0,011	0,019	1,73
	PM ₁₀	0,011	0,274	24,9	0,011	0,019	1,73
	PM _{total}	0,011	0,274	24,9	0,011	0,019	1,73

S7 – 1 à 4		Activité 3			Activité 4		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)							
P-Trak		2143	413 091	193	2143	3911	1,83
AeroTrak 9306	0,3 µm	78 088	191 330	2,45	78 088	128 009	1,64
	0,5 µm	4741	105 107	22,2	4741	13 199	2,78
	1 µm	1513	105 705	69,9	1513	3066	2,03
	3 µm	292	27 850	95,4	292	189	0,65
	5 µm	223	30 199	135	223	95	0,43
	10 µm	52	10 989	211	52	14	0,27
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire							
AeroTrak 9000		5,2	2120,5	408	5,2	11,1	2,13
Concentration massique (mg/m³)							
DustTrak DRX	PM ₁	0,011	1,694	154	0,011	0,015	1,36
	PM _{2,5}	0,011	1,698	154	0,011	0,015	1,36
	PM _{resp}	0,011	1,709	155	0,011	0,016	1,45
	PM ₁₀	0,011	1,713	156	0,011	0,016	1,45
	PM _{total}	0,011	1,713	156	0,011	0,016	1,45

Tableau 16 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S8.

S8		Activité 1		
Instrument		BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)				
P-Trak		3400	18796	5,53
AeroTrak 9306	0,3 µm	-	-	-
	0,5 µm	-	-	-
	1 µm	-	-	-
	3 µm	-	-	-
	5 µm	-	-	-
	10 µm	-	-	-
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire				
AeroTrak 9000		20,5	88,1	4,30
Concentration massique (mg/m³)				
DustTrak DRX	PM ₁	-	-	-
	PM _{2,5}	-	-	-
	PM _{resp}	-	-	-
	PM ₁₀	-	-	-
	PM _{total}	0,0264	0,0605	2,29

Tableau 17 – Concentrations numériques, surfaciques par fraction alvéolaire et massiques moyennes mesurées avec les ILD durant les différentes tâches réalisées par les travailleurs du site S9.

S9 – 1 à 3		Activité 1			Activité 2			Activité 3		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)										
P-Trak		20743	19412	0,94	22284	22833	1,02	22245	25547	1,15
AeroTrak 9306	0,3 µm	12,7	15,6	1,23	12,4	10,9	0,88	12,5	14,6	1,17
	0,5 µm	2,49	3,4	1,37	2,8	2,6	0,93	3,1	3,8	1,23
	1 µm	0,2	0,2	1,00	0,2	0,2	1,00	0,02	0,3	15,0
	3 µm	0,01	0,01	1,00	0,01	0,02	2,00	0,01	0,02	2,00
	5 µm	0,008	1	NA	0,01	0,02	2,00	0,01	0,01	1,00
	10 µm	0,002	0,002	1,00	0,001	0,01	10,0	0,002	0,002	1,00
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire										
AeroTrak 9000		96	118	1,23	106	139	1,31	134	141	1,05
Concentration massique (mg/m³)										
DustTrak DRX	PM ₁	0,18	0,25	1,39	0,19	0,88	4,63	0,2	0,22	1,10
	PM _{2,5}	0,18	0,25	1,39	0,19	0,91	4,79	0,2	0,22	1,10
	PM _{resp}	0,18	0,25	1,39	0,19	0,95	5,00	0,2	0,22	1,10
	PM ₁₀	0,18	0,25	1,39	0,19	0,99	5,21	0,2	0,22	1,10
	PM _{total}	0,18	0,25	1,39	0,19	0,99	5,21	0,2	0,22	1,10

S9 – 4 à 6		Activité 4			Activité 5			Activité 6		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm³)										
P-Trak		27616	25544	0,92	21638	28239	1,31	22245	28140	1,27
AeroTrak 9306	0,3 µm	15,4	15,8	1,03	8,8	13,1	1,49	14,2	11,6	0,82
	0,5 µm	2,5	3,2	1,28	2,2	3,3	1,50	3,1	2,7	0,87
	1 µm	0,1	0,4	4,00	0,2	0,3	1,50	0,13	0,24	1,85
	3 µm	0,003	0,07	23,3	0,01	0,01	1,00	0,01	0,03	3,00
	5 µm	0,002	0,08	40,0	0,01	0,01	1,00	0,002	0,03	15,0
	10 µm	0,001	0,03	30,0	0,002	0,004	2,00	0,001	0,01	10,0
Concentration surfacique (µm²/cm³) par fraction alvéolaire										
AeroTrak 9000		133	133	1,00	90	145	1,61	232	293	1,26
Concentration massique (mg/m³)										
DustTrak DRX	PM ₁	0,26	0,8	3,08	0,13	0,23	1,77	0,3	5,11	17,0
	PM _{2,5}	0,26	0,91	3,50	0,13	0,23	1,77	0,3	5,21	17,4
	PM _{resp}	0,26	0,95	3,65	0,13	0,24	1,85	0,3	5,3	17,7
	PM ₁₀	0,26	1,02	3,92	0,13	0,24	1,85	0,3	5,35	17,8
	PM _{total}	0,27	1,02	3,78	0,13	0,24	1,85	0,3	5,35	17,8

5.2.1.2 Distributions granulométriques (ILD)

Les distributions granulométriques estimées à l'aide de l'EEPS et de l'ELPI laissent voir des différences notables en fonction des sites d'étude. Alors que l'ELPI a systématiquement mis en évidence les émissions particulaires, l'EEPS s'est avéré beaucoup moins utile excepté au site S5. Ainsi, les Figure 13 et Figure 14 présentent, par exemple, des profils rendant compte, durant des activités réalisées aux sites S1 et S3, d'un accroissement du nombre des particules de diamètre de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres. La Figure 15, caractérisant la situation au site S5, met en évidence une génération de particules majoritairement plus petites que 100 nm.

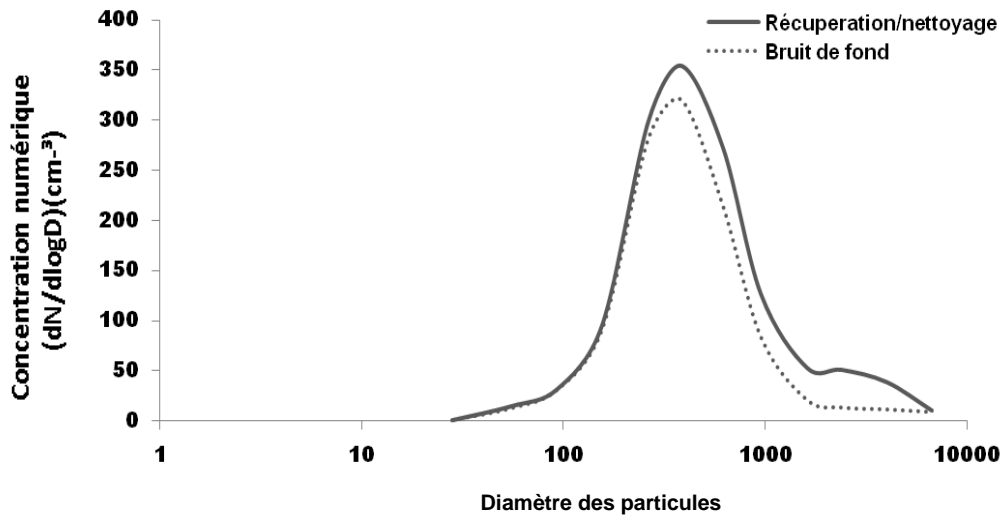


Figure 13 – Distribution granulométrique des particules générées au cours de l'activité 4 (récupération et nettoyage) au site S1.

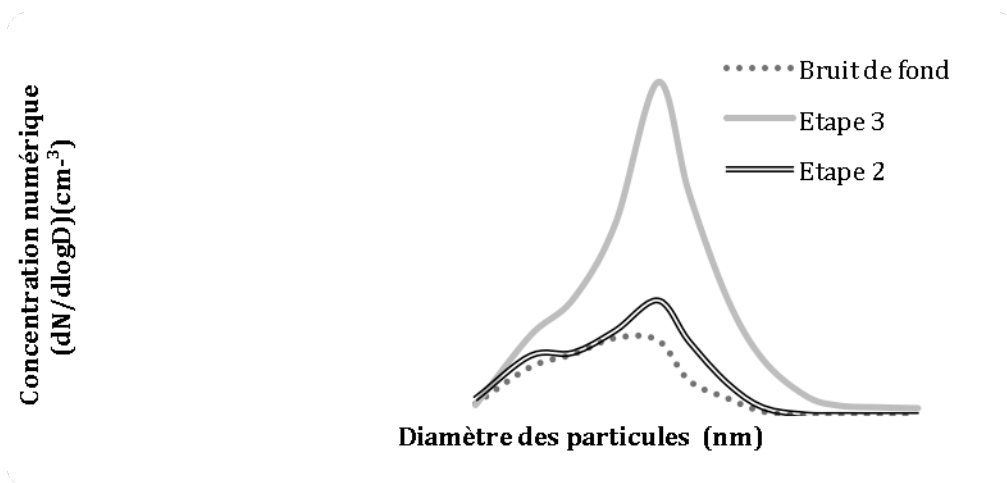


Figure 14 – Distribution granulométrique des particules générées durant les activités 2 et 3 du procédé mis en œuvre au site S3.

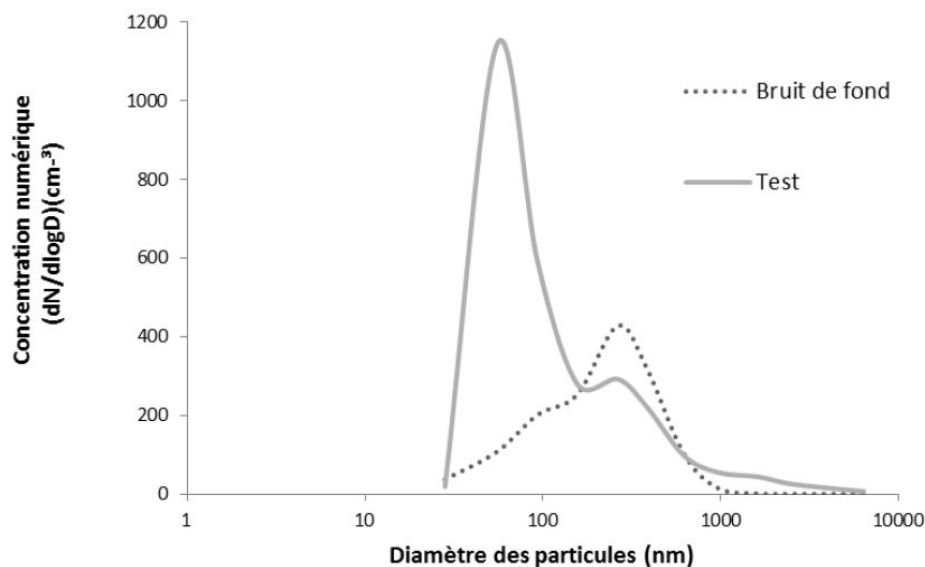


Figure 15 – Distribution granulométrique des particules générées durant l’activité 1 (test d’écoulement d’encre) investiguée au site S5.

5.2.1.3 Résultats des analyses par microscopie MEB/MET

5.2.1.3.1 Utilisation des grilles sur filtre (cassettes 37 mm) (sites S1 à S9)

Les Figure 16 à Figure 27 illustrent des images par MEB et MET des différentes particules capturées sur les grilles de microscopie préalablement collées sur un filtre en PTFE et placées dans une cassette 37 mm. On observe essentiellement la présence : (i) de particules fibreuses sur les sites S1, S4 et S6, (ii) d’unités particulières sphériques de tailles nanométriques au site S3, S5 et S8, et (iii) de particules micrométriques sans forme distincte sur les sites S2, S7, et S9.

Cas S1. La Figure 16 présente des images par MEB d’échantillons prélevés au site S1. On note la présence de NTC agglomérés et de particules de carbone sphériques, fortement agglomérées et identifiées comme des particules de noir de carbone. Des éléments arrondis reconnus comme les catalyseurs utilisés dans la production sont incorporés aux NTC, comme le met en évidence le résultat de l’analyse par MET-EDS présenté à la Figure 17. On note évidemment la présence de pics de carbone (C), d’oxygène (O) et de cuivre (Cu) qui sont des éléments que l’on retrouve sur tous les spectres en tant que composants liés à la grille de microscopie. On observe également des pics de fer (Fe) et de nickel (Ni) qui distinguent les métaux utilisés comme catalyseurs.

Cas S2. Les images par MEB présentées à la Figure 18 proviennent de particules prélevées lors de l’activité 2 (séchage et ensachage des NCC). Des particules de formes arrondies et amorphes et de tailles micrométriques ont été observées.

Cas S3. Les analyses par MEB présentées à la Figure 19 montrent, durant les activités 2 et 4 au site S3, des particules très majoritairement de forme sphérique, individuelles ou en agglomérat, de taille variant entre 10 nm et 1000 nm.

Cas S4. Les Figure 20 et Figure 21 exposent des images de particules mesurées durant les activités en cours au site S4. On note la présence d'agglomérats avec des particules sphériques et d'autres fibreuses. Les analyses par MET-EDS indiquent la présence systématique des éléments Ti, Fe et P dans les analyses durant les différentes étapes du procédé investigué (voir Tableau 18). Cette présence confirme que les particules générées proviennent bien des poudres utilisées dans la mécanofusion.

Cas S5. La Figure 22 présente des images par MEB de particules individuelles ou agglomérées prélevées au site S5. L'analyse des images par MET (Figure 23) montre des particules de bismuth (Bi) ayant des formes sphériques de taille variant entre 100 et 200 nm, et des particules de zinc ayant des formes rectangulaires, triangulaires ou hexagonales de tailles plus petites. L'analyse par MET-EDS indique la présence de l'élément zinc (Zn) qui se retrouve dans 70 % de particules analysées et de Bi dans 25 % des cas. Cette présence confirme que les particules générées proviennent bien de l'encre utilisée pour les tests réalisés à ces sites.

Cas S6. La Figure 24 présente les particules prélevées durant les activités 5 et 6 (sciage et sablage/polissage de nanocomposites) au site S6. Des particules fibreuses, potentiellement des MWCNT, prises dans une matrice, sont visibles sur les deux images.

Cas S7. La Figure 25 montre des particules de forme sphérique ou angulaire, individuelles ou en agglomérat, de taille physique variant de 100 nm à 2 micromètres. L'analyse par EDS indique la présence de divers éléments tels que le silicium (Si), le sodium (Na), le chlore (Cl) et le potassium (K). Cette présence confirme que les particules générées proviennent bien des nanoargiles utilisées au site S7.

Cas S8. Des images par MET de particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S8, durant des opérations de vernissage de plancher de bois contenant des NP de TiO_2 et de SiO_2 sont présentées à la Figure 26. La grande majorité des agglomérats de TiO_2 sont sphériques et constitués de NP de TiO_2 d'environ 5 à 20 nm individuellement. Les agglomérats de SiO_2 sont constitués de NP sphériques d'environ 20 à 200 nm de diamètre. Les agglomérats de TiO_2 et de SiO_2 sont toujours recouverts d'un film et peuvent mesurer plusieurs micromètres. Ce film semble indiquer un dépôt sur les grilles sous forme de gouttelettes fines.

Cas S9. La Figure 27 présente des images par MEB de particules prélevées au site S9. Il n'a pas été mis en évidence de particules fibreuses mais plutôt des agglomérats sans forme distincte. L'élément chlore (Cl), en lien avec les acides utilisés lors de la digestion et lors de la fonctionnalisation, apparaît sur l'ensemble des spectres par EDS.

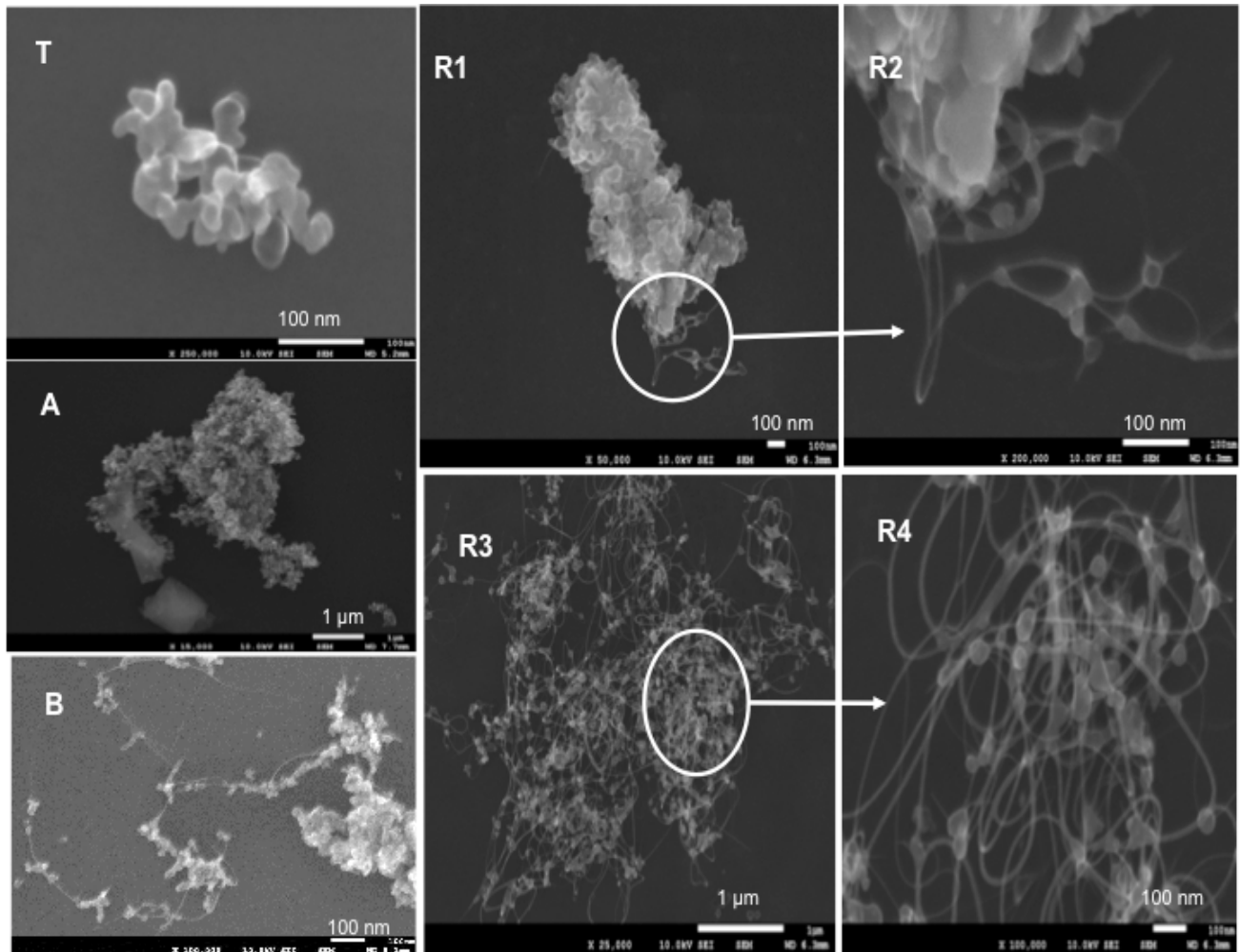


Figure 16 – Images par MEB des particules capturées dans l'air durant les activités 3 (T) et 4 (R1 à R4) ainsi que des particules prélevées sur des surfaces dans deux salles distinctes (A et B) au site S1.

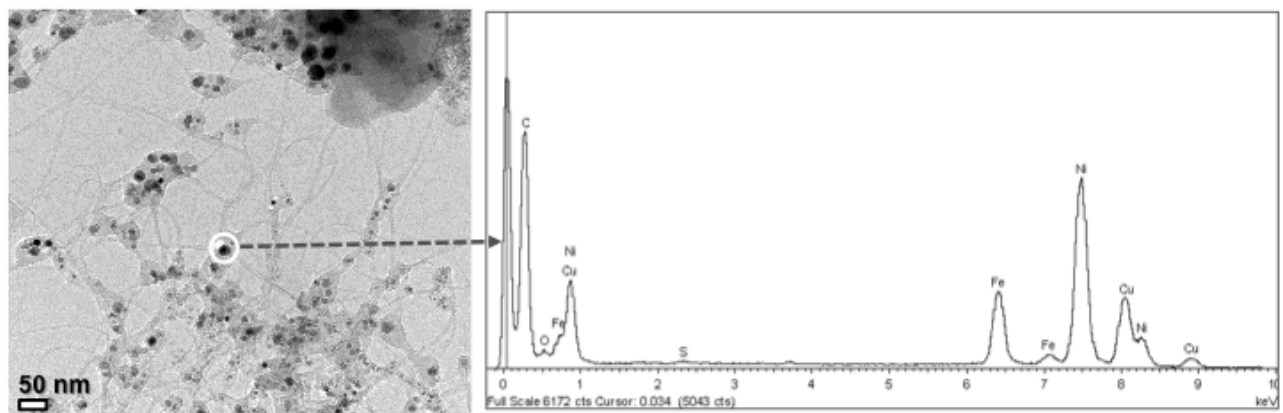


Figure 17 – Analyse par MET-EDS effectuée sur un échantillon prélevé au site S1 durant l'activité 4.

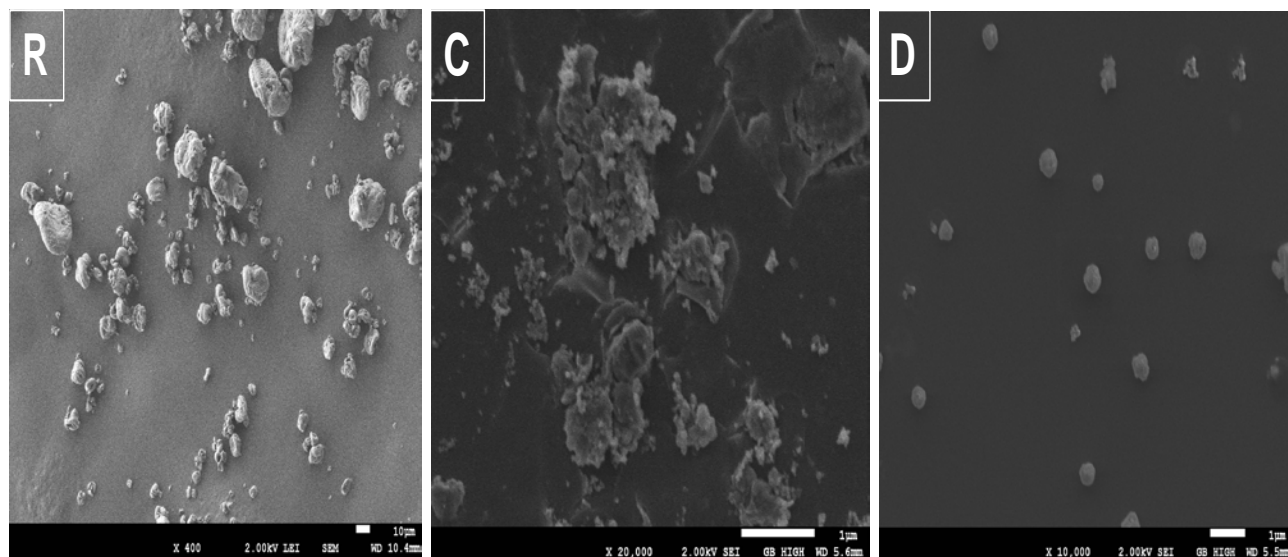


Figure 18 – Images par MEB des particules prélevées dans l'air respiré par les travailleurs du site S2 lors de l'activité 2 (R, C et D).

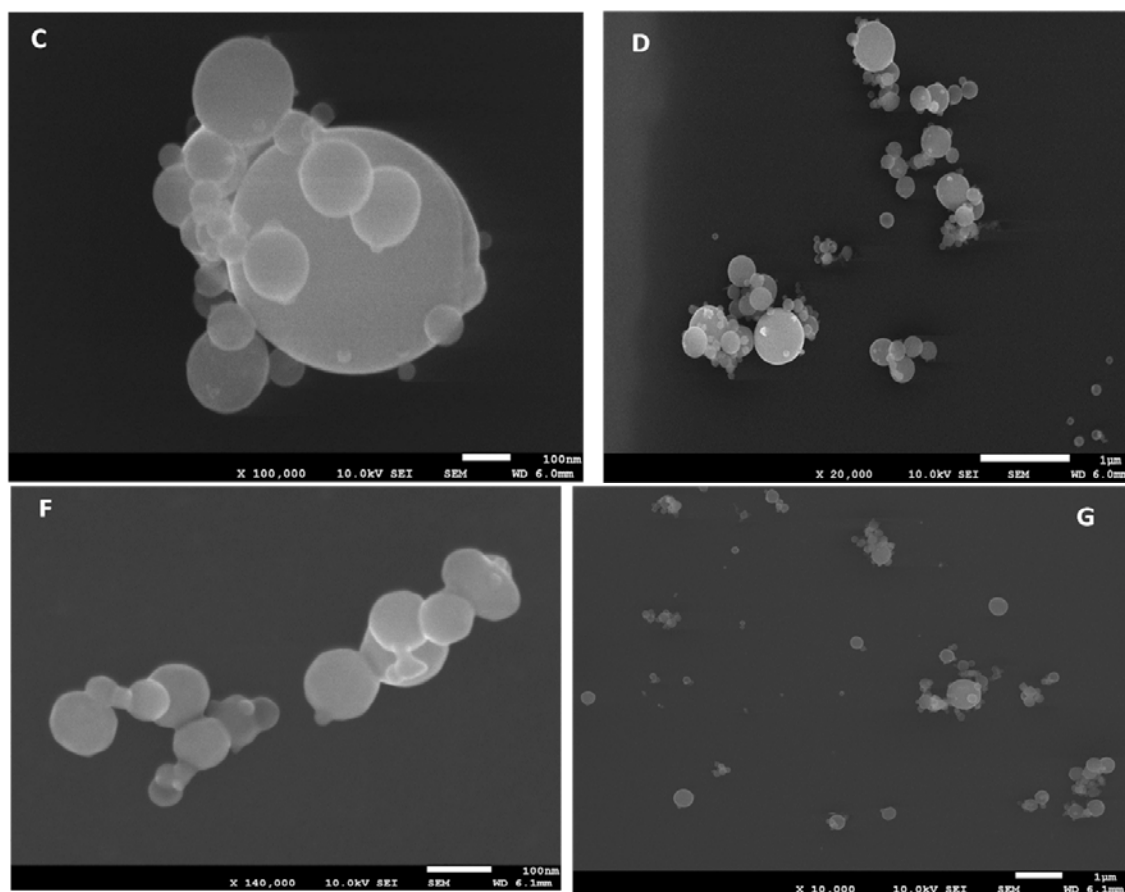


Figure 19 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S3 lors des activités 2 (C,D) et 4 (F,G).

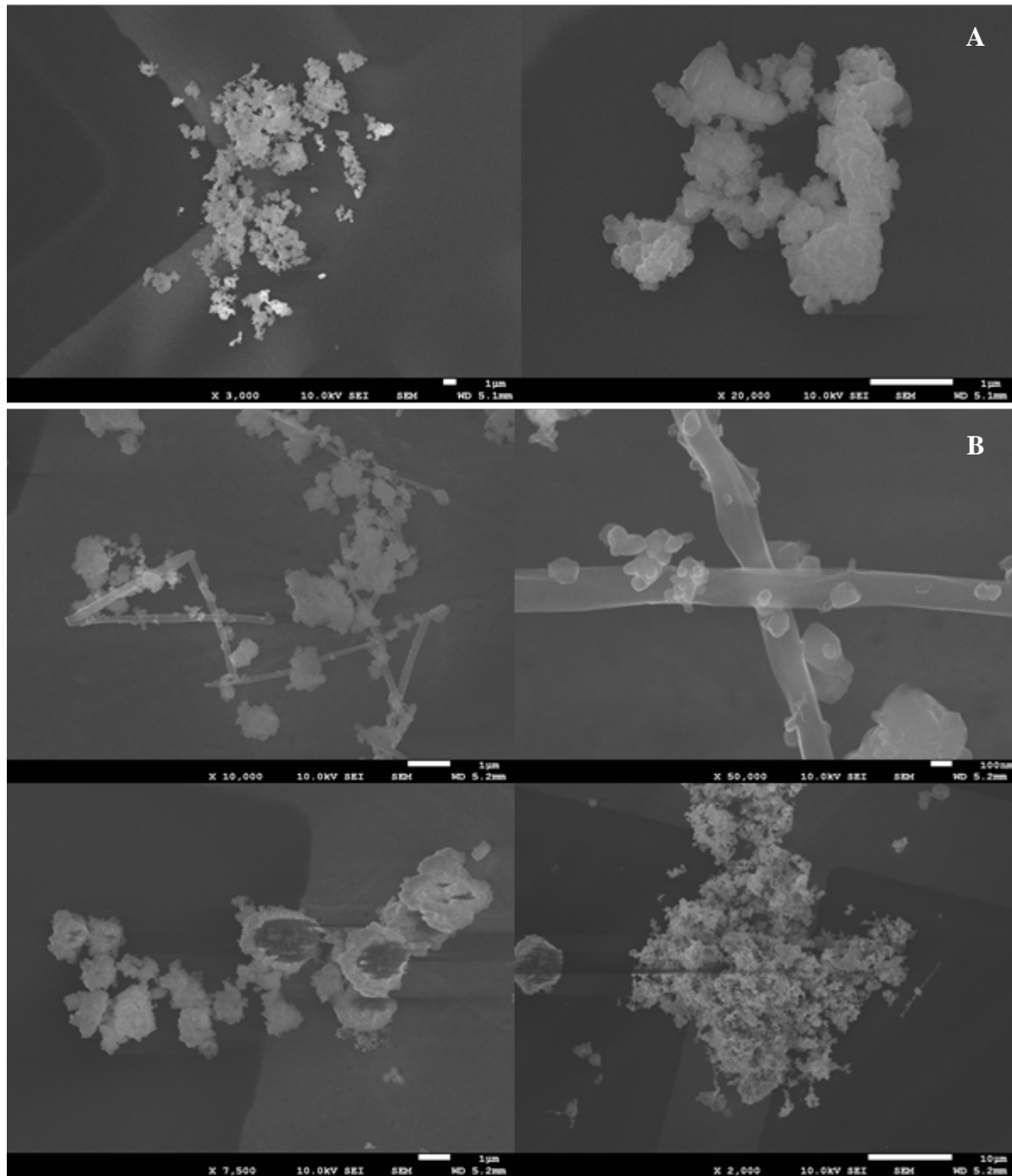


Figure 20 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S4 lors des activités 1 (A) et 2 (B).

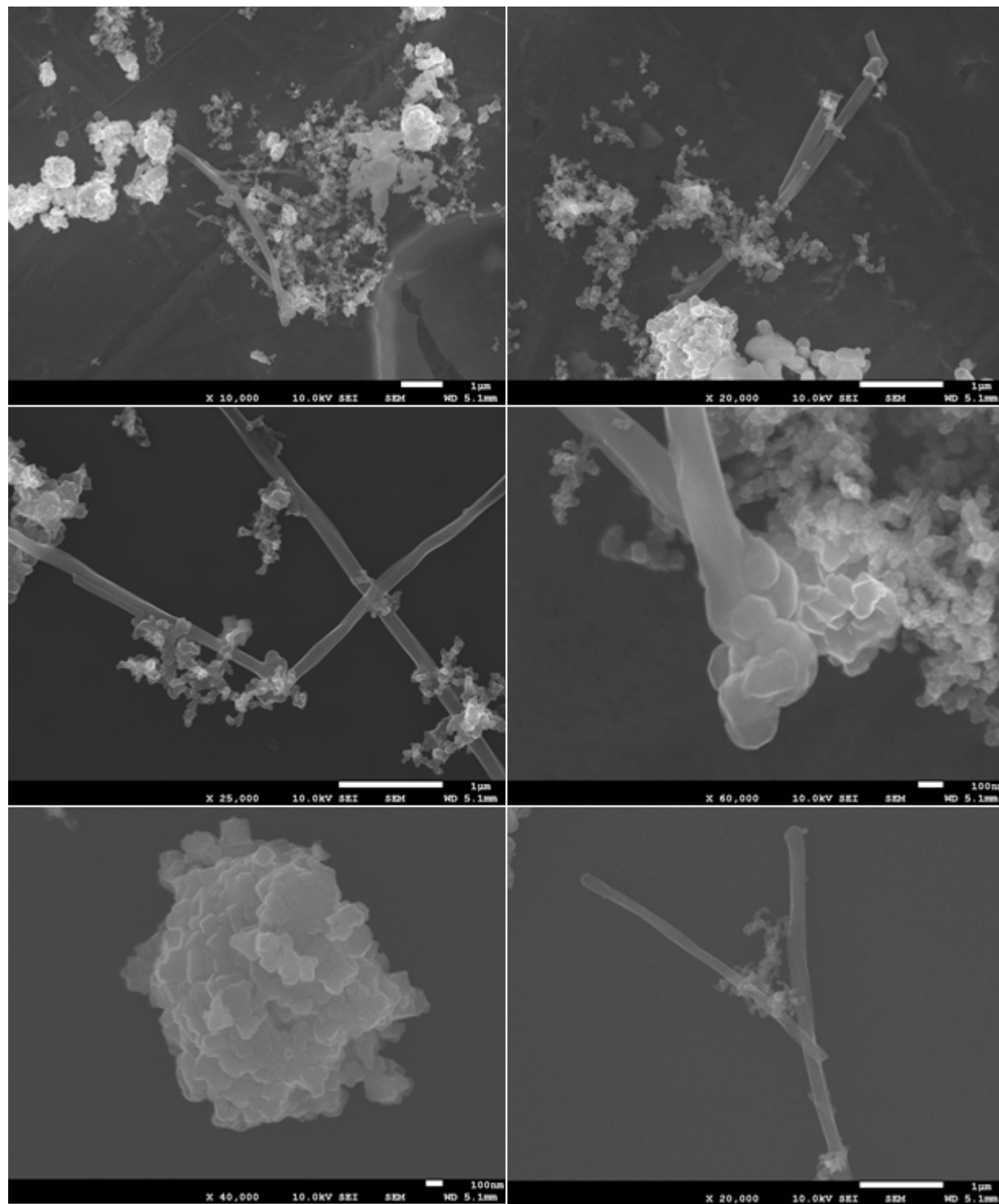


Figure 21 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S4 lors de l'activité 3.

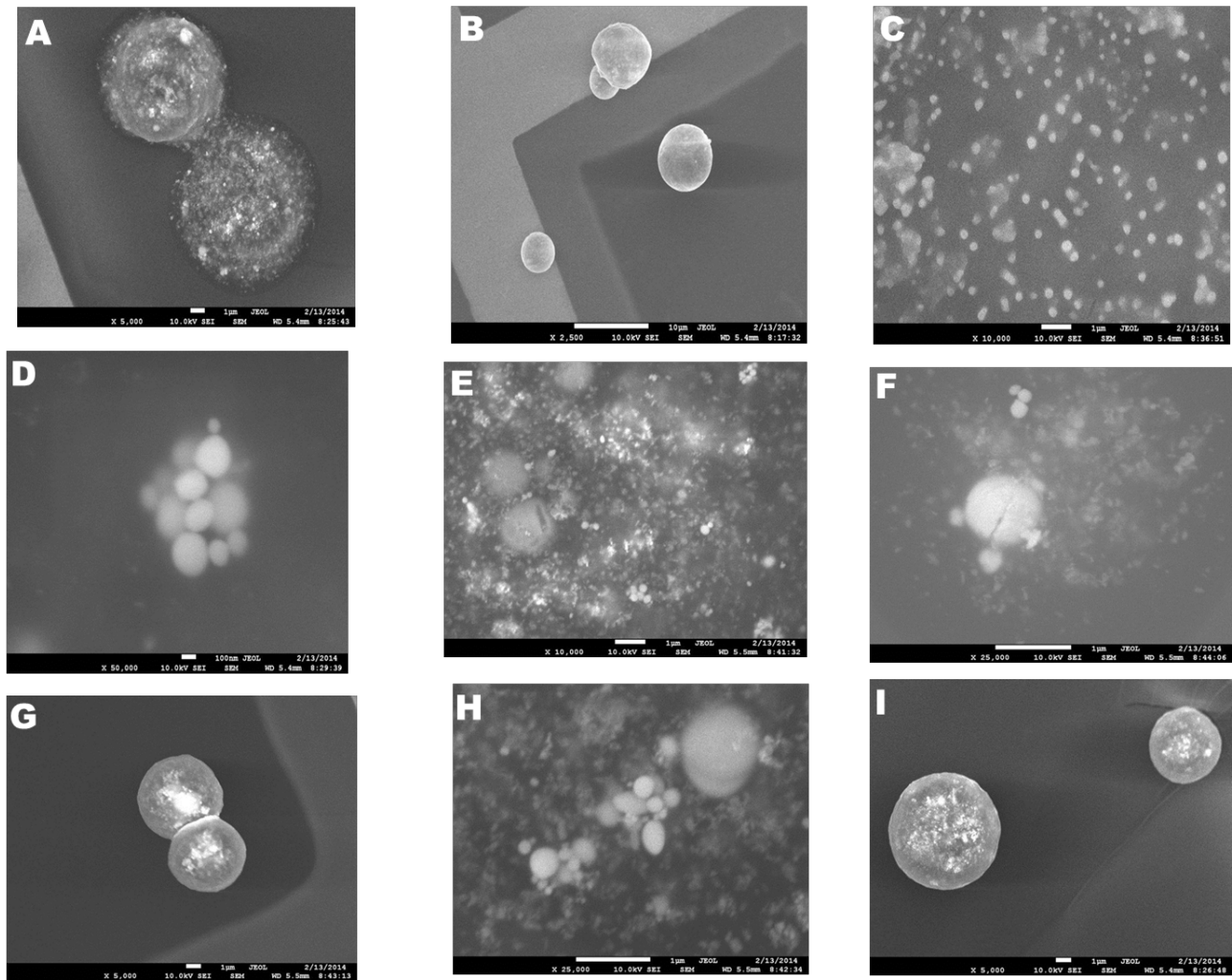


Figure 22 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S5.

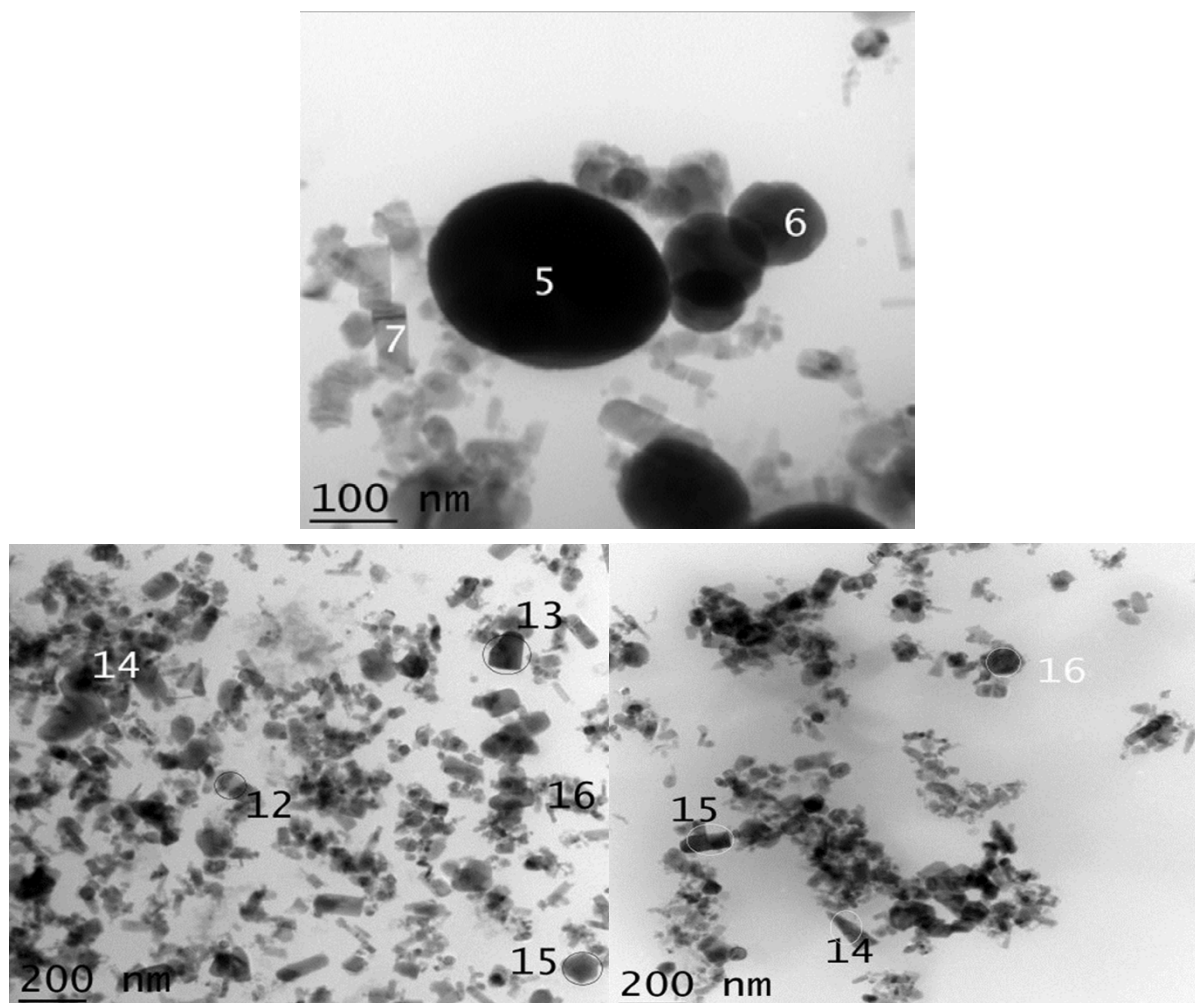


Figure 23 – Images par MET des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S5.

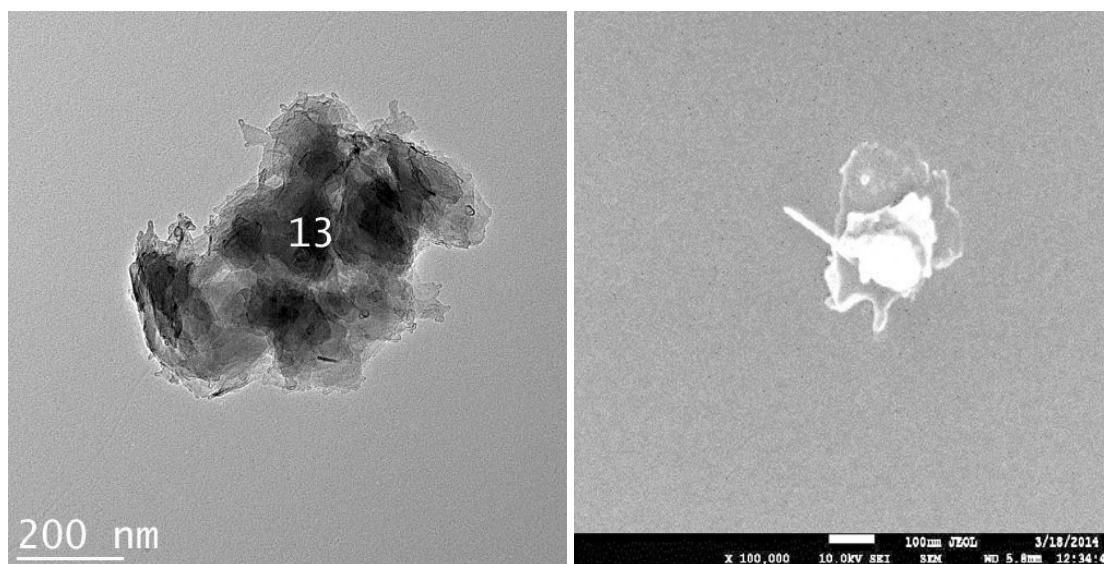


Figure 24 – Images par MET et MEB de particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S6 durant les activités 5 et 6.

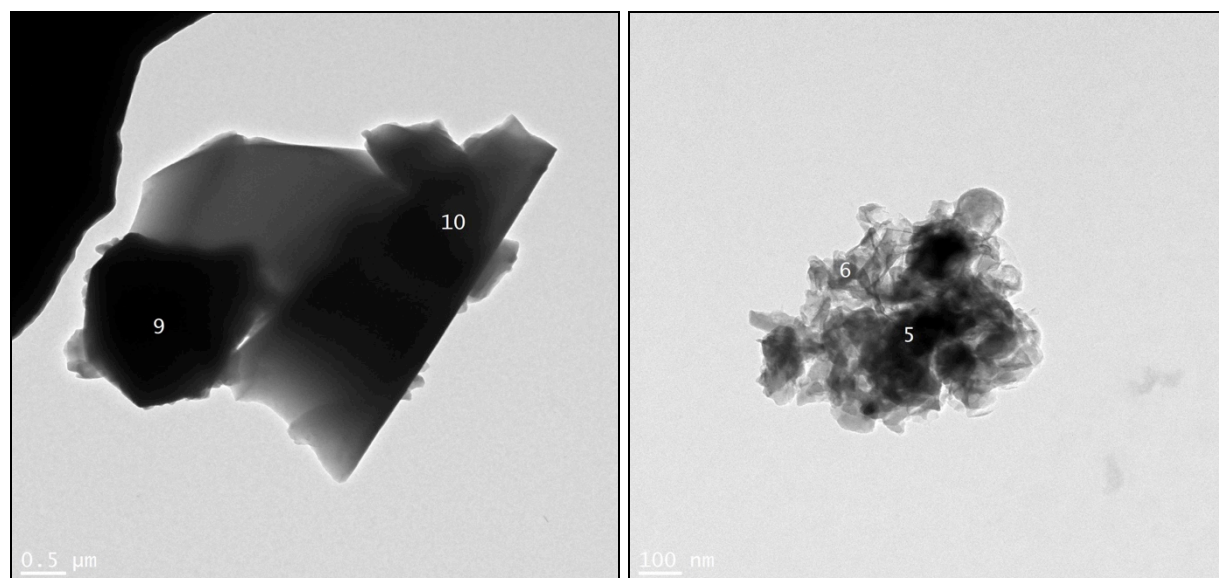


Figure 25 – Images par MET des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S7 lors de l'activité 2.

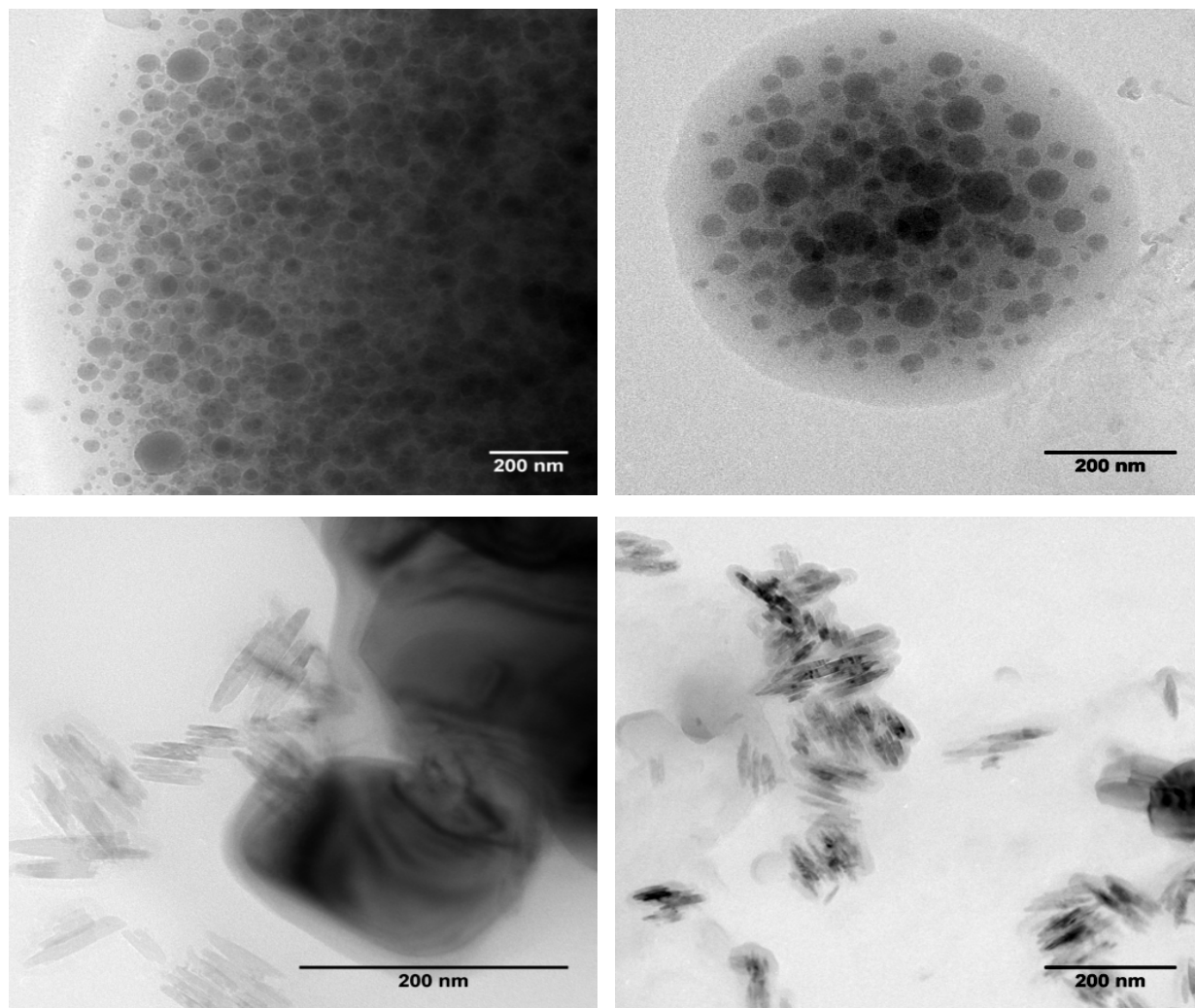


Figure 26 – Images par MET des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S8 lors des opérations de vernissage.

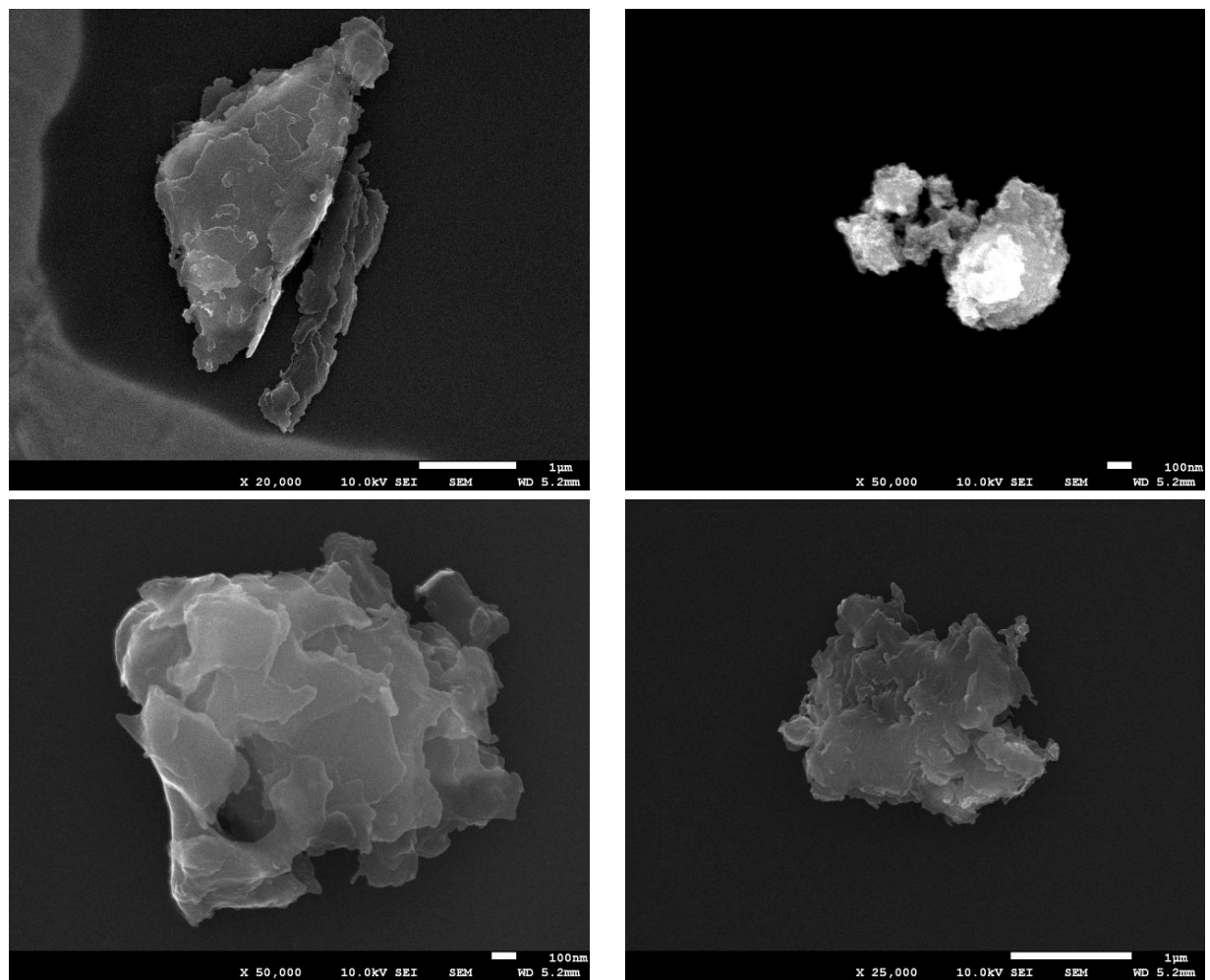


Figure 27 – Images par MEB des particules prélevées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S9 lors de l'activité 5.

5.2.1.3.1.1 Résultats des analyses par MET-EDS

Complémentaire aux analyses de morphologie discutées dans la section précédente, l'identification des spectres issus des analyses par MET-EDS permet de déterminer la composition chimique élémentaire des particules recueillies. L'identification des pics des spectres par EDS permet de déterminer cette composition. Le Tableau 18 résume, par ordre de fréquence, les 5 principaux éléments retrouvés aux sites S1 à S9.

Tableau 18 – Liste des cinq éléments les plus fréquemment identifiés par MET-EDS sur les grilles de microscopie utilisées sur chaque site

Site	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Éléments identifiés par EDS	Fe	S	Cu	Ti,	Zn	-	Na	Ti	Cl
	Ni	Fe	Si	Fe	Cl		P	Si	Fe
	Co	Cl	S	P	Fe		Si		Al
	Cl	Cr	Ca	Pb	Bi		K		K
	S	Ni		S	Al		Cl		Mg

5.2.1.3.2 Utilisation du MPS (sites S1 et S8)

L'utilisation du MPS muni de grilles filtrantes numérotées est une méthode directe de prélèvement qui peut se faire dans la zone respiratoire du travailleur (voir la sous-section 2.2.1.3.3). Différentes analyses peuvent par la suite être effectuées afin de caractériser les concentrations d'exposition. Nous présentons ici la démarche de calcul utilisée pour le comptage de SWCNT (site S1) et pour la détermination de TiO₂ et de SiO₂ (site S8).

5.2.1.3.2.1 Site S1

Des particules fibreuses ou contenant des fibres ont été comptées dans 15 cases de la grille de microscopie pour une moyenne de 8,33 structures de SWCNT/case (Tableau 19). La dimension d'une case est de 48,6 µm par 52,5 µm (soit 2551,5 µm²). Comme l'ouverture du MPS ne couvre pas toute la grille (Figure 28), la surface d'ouverture que traverse l'air analysé a été déterminée par analyse d'image à 1 792 737 µm². Une case représente donc 0,14 % de l'ouverture de la grille. À un débit de 0,3 litre par minute durant 180 minutes, un volume d'échantillonnage de 54 litres est prélevé, soit 0,077 litre par case (assumant un débit d'air uniforme). Cela permet de calculer une concentration de 108 structures par litre d'air, soit 0,108 SWCNT/cm³.

Tableau 19 – Compte de structures fibreuses de nanotube de carbone par case de la grille de microscopie et identification des cases dans la grille (site S1).

Case	Nombre de structures observées
G-2+2	9
G-2+1	4
G-2-1	8
G-2-2	7
G-1-2	12
N-2+2	8
N-2+1	7
N-2-1	9
N-2-2	7
N+2+2	1
N+1+1	5
N+2-1	16
U-2+2	11
U-2+1	3
U-2-1	18

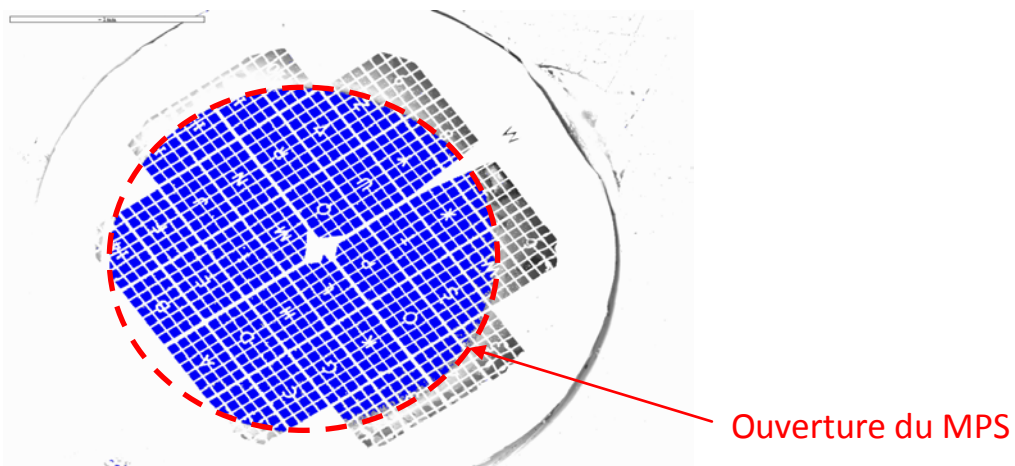
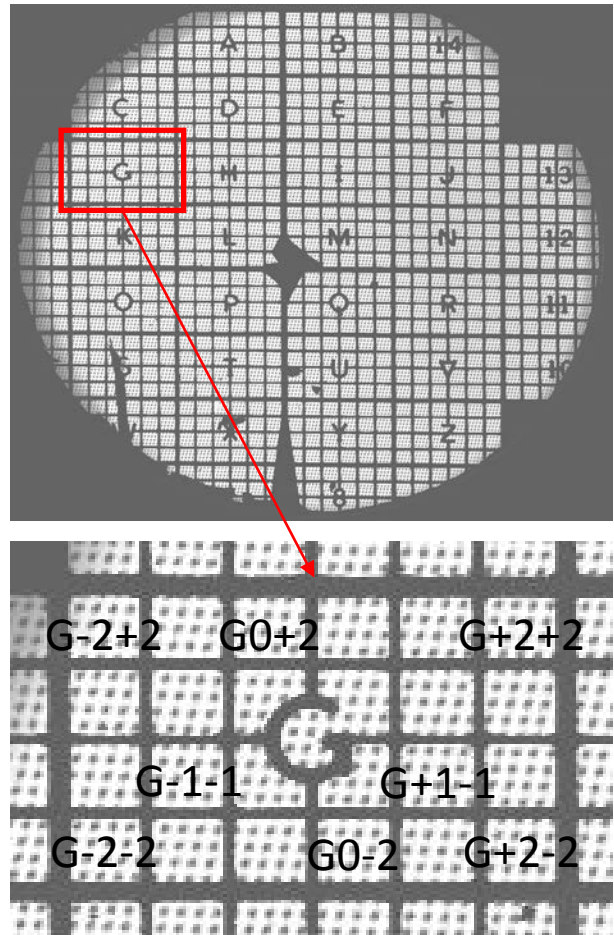


Figure 28 – Schéma de l'ouverture de la grille de microscopie utilisée dans un MPS et déterminé par analyse d'image (site S1).

5.2.1.3.2.2 Site S8

Des analyses parallèles des échantillons recueillis avec le MPS (muni d'une grille filtrante) et une cassette 37 mm (munies de grilles pleines) dans la zone respiratoire du travailleur au cours du vernissage ont été effectuées. Le Tableau 20 présente le nombre de particules évaluées par ouverture de grille analysées. Une moyenne de 194 particules par ouverture a été déterminée avec le MPS alors que la moyenne est de 3 particules par ouverture avec la cassette 37 mm. Les pourcentages des particules de TiO₂ et de SiO₂ présentent des différences selon les techniques d'échantillonnage utilisées, soit majoritairement du SiO₂ (61 %) avec le MPS et, au contraire, majoritairement du TiO₂ (65 %) collecté avec la cassette 37 mm.

Tableau 20 – Comptage des particules sur les grilles de microscopie prélevées durant la finition de plancher de bois avec un vernis contenant des nanoparticules de TiO₂ et de SiO₂ au site S8.

Support de grille	TiO ₂		SiO ₂		Nombre d'ouvertures analysées	Nombre de particules par ouverture
	nombre	%	nombre	%		
MPS	151	39	236	61	2	194
Filtre sur cassette	98	65	52	35	50	3

5.2.1.4 Analyses du carbone élémentaire et analyses gravimétriques (site S1)

Le Tableau 21 fournit les résultats d'analyse de CE et de poussières respirables provenant d'échantillons collectés en parallèle pendant 30 à 40 minutes, durant quatre journées d'échantillonnage au site S1 lors de l'activité 4 (récupération et nettoyage). La fraction respirable a été mesurée à des concentrations en dessous du seuil de détection et qui s'élèvent jusqu'à 58 µg/m³. Les concentrations de la fraction thoracique ont varié entre 40 et 70 µg/m³. Les concentrations de poussières respirables les plus hautes ont atteint 400 µg/m³, les plus basses sont demeurées en dessous du seuil de détection de 25 µg.

Tableau 21 – Concentrations de carbone élémentaire (CE) et de poussières respirables mesurées dans la zone respiratoire des travailleurs du site S1, durant l'activité 4.

#Cas	Concentration de CE (µg/m ³)			Concentration de poussières respirables (µg/m ³)		
	Fraction thoracique PPI (2 L/min)	Fraction respirable PPI (8 L/min)	Fraction respirable GK2.69 (4,2 L/min)	DustTrak-DRX (MG)	Cassette 37 mm	Cassette 37 mm avec grille
#1	50	20	<9*	63	310	<120*
#2	40	<4*	-**	48	<103*	<102*
#3	70	58	<10*	73	<126*	<125*
#4	60	38	<11*	127	400	<138*

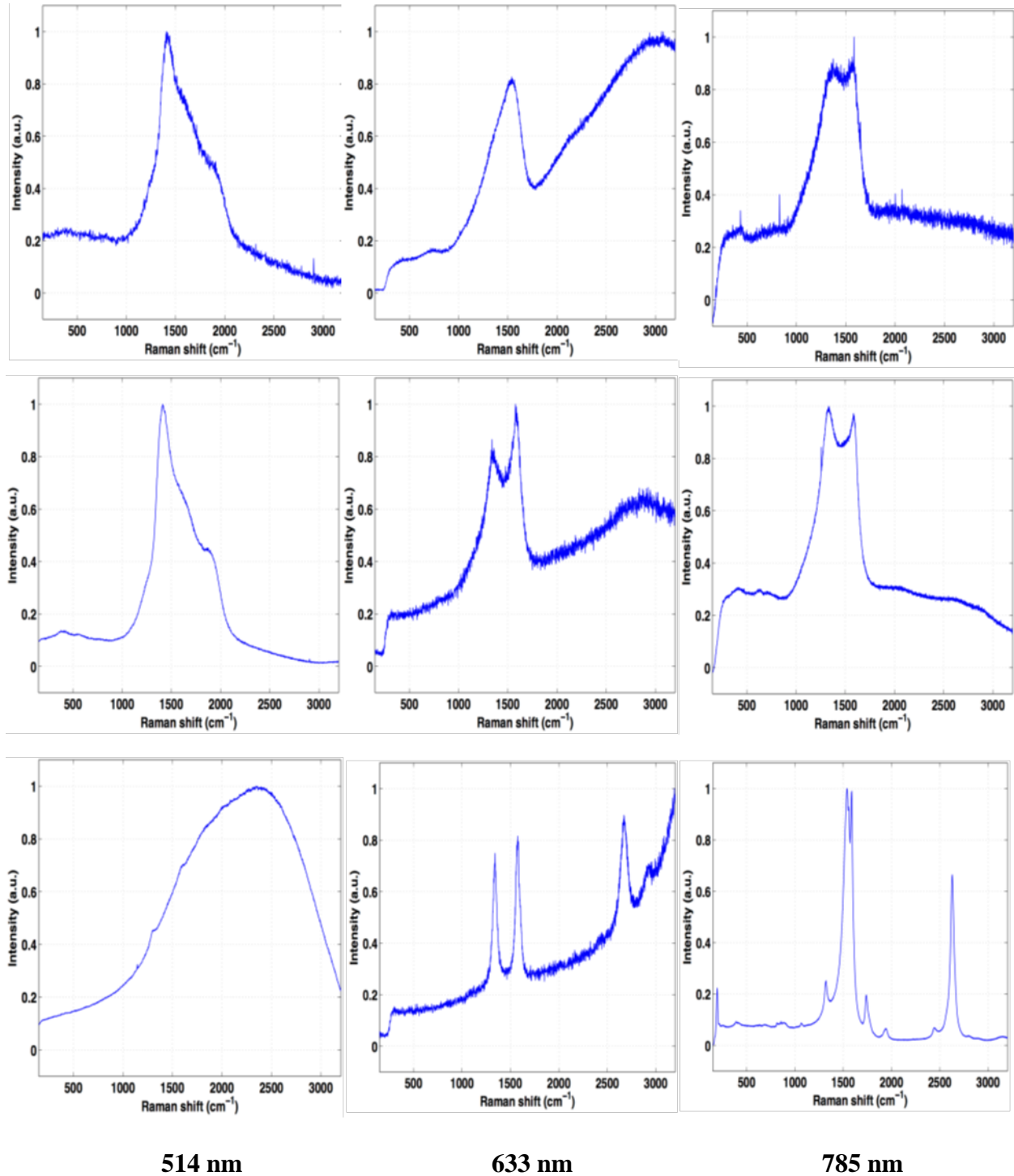
*: non détecté; MG : moyenne géométrique

5.2.1.5 Spectrométrie Raman (site S1)

En plus du comptage de fibres présenté à la sous-section 5.2.1.3.2.1, des analyses en spectrométrie Raman ont été effectuées sur les mêmes grilles de microscopie. La Figure 29 expose les spectres de référence pour les trois longueurs d'onde utilisées (514 nm : 1^{re} colonne, 633 nm : 2^e colonne et 785 nm : 3^e colonne) pour les grilles seules (1^{re} ligne), les grilles avec noir de carbone (2^e ligne) et les grilles avec SWCNT (3^e ligne).

La calibration a mis en évidence que les spectres de référence de noir de carbone se composaient de deux pics principaux à 1350 cm^{-1} (pic de la bande D pour défaut) et à 1590 cm^{-1} (pic de la bande G pour graphitisation). Ces deux pics se retrouvaient sur les spectres de référence des NTC avec, en plus, un pic à 2600 cm^{-1} correspondant au pic de la bande G' (parfois appelé 2D pour graphitisation). La présence de ce troisième pic permet donc d'attester la présence de NTC dans nos échantillons. Les longueurs d'onde 633 nm et 785 nm montrent clairement la présence des SWCNT contrairement à celle de 514 nm.

La Figure 30 présente 16 spectres observés sur la grille de microscopie utilisée lors de l'échantillonnage avec le MPS au site S1. Les régions de la grille analysées ont été déterminées avec un microscope optique. On note la présence du pic à 2600 cm^{-1} sur les régions #1, #3, #5 et #6, tandis que tous les autres profils apparaissent semblables à ceux de noir de carbone. En calibrant la bande G du spectre de référence SWCNT à 100 %, nous avons estimé les quantités de SWCNT dans les 4 échantillons présentant des pics de bande G' entre 2,5 et 5,8 % de SWCNT.



514 nm

633 nm

785 nm

Figure 29 – Spectres de référence obtenus aux longueurs d'onde 514, 633 et 785 nm pour les grilles seules (1^{re} ligne), les grilles avec noir de carbone (2^e ligne) et les grilles avec SWCNT (3^e ligne) (site S1).

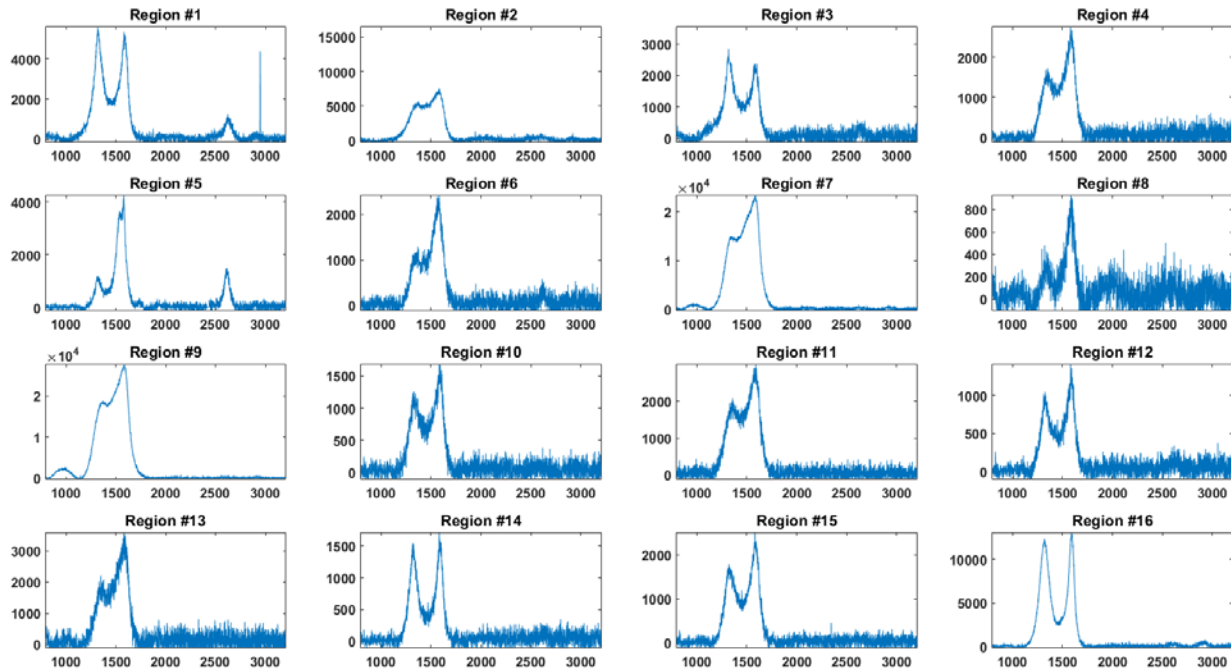


Figure 30 – Spectres des 16 analyses effectuées sur la grille de microscopie (site S1).

5.2.1.6 Résultats des mesures effectuées par ICP-MS (site S8)

Trois mesures personnelles et une en poste fixe de la concentration en TiO₂ ont été effectuées par analyse ICP-MS pour des échantillons prélevés lors de l'intervention au site S8. La mesure en poste fixe (le plus proche possible de la station de travail examinée) a révélé la plus grande valeur avec 36 µg/m³ de concentration de TiO₂. Le travailleur était exposé à un niveau de 26 µg/m³ tandis que les deux intervenants qui l'observaient, légèrement en retrait, étaient exposés à un niveau de l'ordre de 11 µg/m³.

5.2.2 Échantillonnage surfacique

5.2.2.1 Site S1

Des prélèvements surfaciques ont été effectués à différents endroits du milieu de travail afin d'évaluer le potentiel de contamination croisée. Des mesures ont été effectuées dans la zone de production en dessous du réacteur (2 échantillons) et à une distance de 3 mètres du réacteur, dans le vestiaire, dans la salle de pesée ainsi que dans la salle de réunion. La présence de NTC a été confirmée uniquement dans la salle de production (aux 2 endroits proches du réacteur). Les éléments métalliques (Fe et Co) associés au SWCNT ont aussi été identifiés dans ces deux prélèvements (Tableau 22). Alors que la présence de fer a été établie dans tous les échantillons, le Co n'a été repéré qu'à proximité du réacteur.

Tableau 22 – Résultats des analyses surfaciques effectuées au site 1

Lieu d'échantillonnage	Présence de SWCNT	Présence de noir de carbone	Principaux éléments chimiques identifiés
Salle de production (à 3 m du réacteur)	Non	Oui	Ca, Al, Fe, S, Mg, P, Cl, Ti, K, Cr
Salle de production (échantillon 1)	Oui	Oui	Fe, Co, Ni, Cl, S, Cl, Al, Ca, K, Mo
Salle de production (échantillon 2)	Oui	Oui	Fe, Co, Ni, Cl, Al, K
Salle de pesée	Non	Oui	Cl, Fe, Ca, Al, S, K
Vestiaire	Non	Oui	S, Ca, Fe, Cl, Mg, Al, K, Ni, Cr
Salle de conférence	Non	Non	Ca, Fe, Al; S, K, Mg, Ti, Cl, Cr, Ni

5.2.2.2 Site S4

Des prélèvements actifs sur filtre avec grille et des prélèvements avec une lingette ont été effectués dans les vestiaires du site S4 avant et après leur nettoyage. La Figure 31 présente l'image par MET d'un amas de particules sur lequel on distingue une particule fibreuse prélevée en haut d'une porte avant le nettoyage. L'analyse par EDS indique essentiellement la présence de carbone sur cette fibre. Une diminution importante (non quantifiable) du nombre de particules a été observée dans les analyses de microscopie après le nettoyage. Un seul prélèvement surfacique sur six effectués a mis en évidence la présence de l'élément Ti avant le nettoyage (Tableau 23).

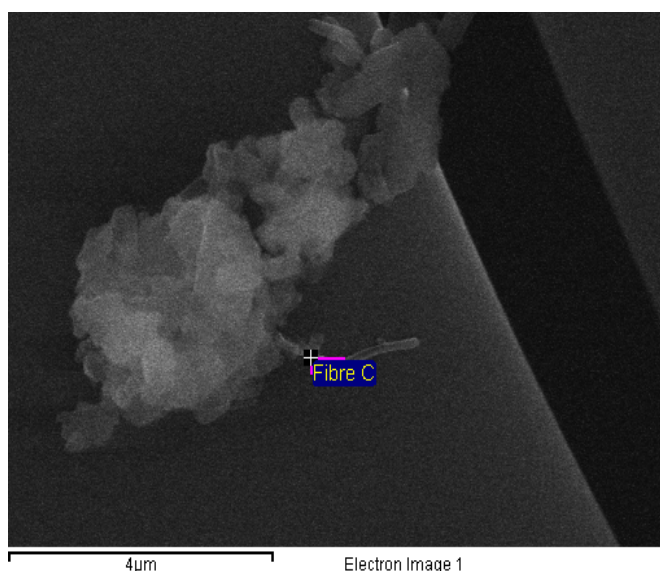


Figure 31– Image par MET des particules fibreuses prélevées au site S4.

Tableau 23 – Résultats des mesures de titane sur différentes surfaces avant et après nettoyage au site S4

Moment	Site	Résultat	Moment	Site	Résultat
Avant le nettoyage	Casier près d'une porte du laboratoire	0,5 µg	Après le nettoyage	Près d'une porte du laboratoire	<VMR
		<VMR			<VMR
		<VMR			<VMR
	Sur la porte du laboratoire	<VMR		Casier près d'une porte du laboratoire	<VMR
		<VMR			<VMR
		<VMR			<VMR

VMR : valeur minimum rapportée.

5.2.2.3 Site S8

Le Tableau 24 présente les résultats de comptage des particules captées par des grilles de microscopie directement déposées dans des porte-grilles, après une journée de production. Les plaques 1 et 2, disposées à une distance d'un mètre l'une de l'autre, étaient positionnées directement sur une machine de vernissage automatique à hauteur de la zone respiratoire du travailleur (soit 1 m 60). La plaque 3 était située dans le local adjacent à l'endroit où se fait l'emballage des planches. Les quantités de particules déposées sur les grilles étaient semblables entre les plaques 1 et 2 alors que des quantités plus faibles ont été détectées sur la troisième plaque (Tableau 24). Toutefois, les particules déposées sur la plaque 3 confirment une contamination de cette zone de travail par les NP provenant du local adjacent. La Figure 32 montre des images de ces particules déposées. On observe des particules sphériques de SiO₂ agglomérées ainsi que des particules de TiO₂ en forme de bâtonnets mesurant 10 nm par 100 nm et identifiés comme une forme rutile.

Tableau 24 – Comptage de particules de TiO₂ et de SiO₂ par MET/EDS, déposées par diffusion et prélevées en utilisant les porte-grilles en support au site S8

	TiO ₂		SiO ₂	
	compte	%	compte	%
plaque 1 (zone de vernissage)	57	83	12	17
plaque 2 (zone de vernissage)	61	86	10	14
plaque 3 (zone d'emballage)	6	35	11	65

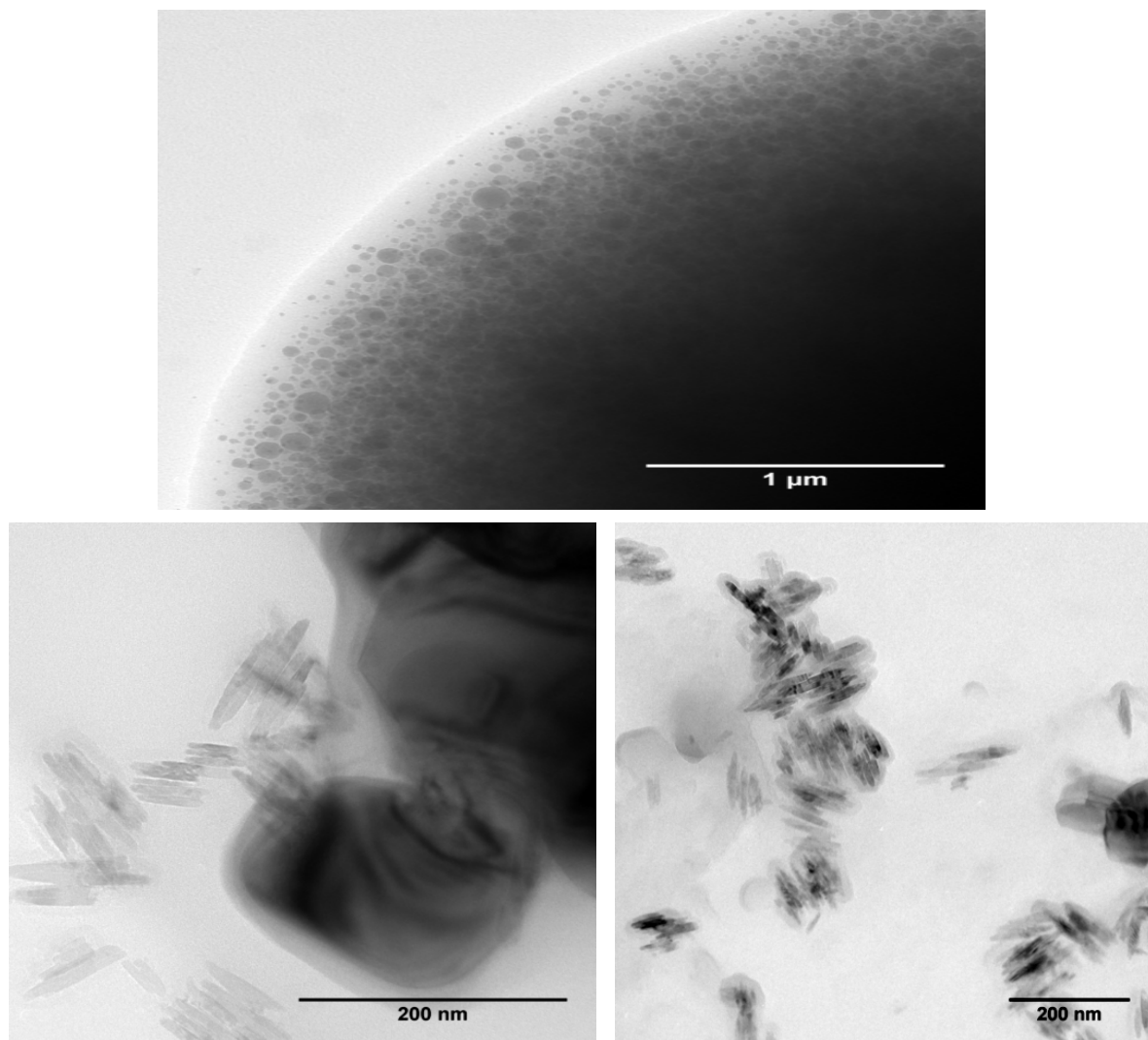


Figure 32 – Images par MET de particules collectées sur les grilles des plaques au site S8.

6. DISCUSSION

Le projet de recherche présenté ici est fondé sur la mise en œuvre de deux volets d'investigation complémentaires : un volet expérimental et un volet-terrain. Le premier [volet A] consistait à examiner, dans des conditions contrôlées en laboratoire, différents dispositifs de collecte et d'analyse lors de la génération de NP de TiO₂. Le second [volet B] avait pour objet la réalisation d'une série de neuf interventions métrologiques adaptées à différents milieux de travail (S1 à S9) en vue de tester divers appareils et procédures d'analyse et de mesurer des niveaux d'exposition des travailleurs québécois aux NMM.

6.1 Évaluation et développement des méthodes et technique de caractérisation

6.1.1 Volet A - expérimental

Le volet A présente des résultats originaux indiquant qu'il n'existe pas de linéarité entre les différents paramètres morphologiques estimés par le traitement d'images par microscope électronique et la durée de l'exposition simulée. Une saturation des grilles de microscopie est observée, ce qui limite la possibilité d'utiliser l'analyse d'image pour quantifier les expositions. Il apparaît alors que la dimension temporelle doit être prise en compte lorsque l'on veut prélever sur grille les particules aéroportées dans un milieu de travail. Des grilles de microscopie trop chargées entraîneront une surestimation des tailles moyennes des agglomérats de particules et une sous-estimation des concentrations de particules. Nos résultats suggèrent ainsi de limiter le temps d'échantillonnage lorsque l'on suspecte la présence de fortes concentrations de contaminants afin de minimiser l'incertitude en lien avec la superposition des particules sur les grilles. Cette même préoccupation par rapport au temps d'échantillonnage est aussi rapportée dans la littérature scientifique (Asbach, 2016). Toutefois, il faut noter que les tests effectués en laboratoire ont été réalisés à des concentrations relativement élevées par rapport à celles que l'on trouve régulièrement en milieu de travail (Debia *et al.*, 2016).

6.1.2 Volet B – milieux de travail

Les évaluations effectuées dans les 9 milieux de travail ont permis d'évaluer adéquatement les potentiels d'exposition des travailleurs par une approche multimétrique (combinant une série de mesures en temps réel et de mesures intégrées).

Dans la majorité des milieux de travail étudiés, les ILD voués à la détection des particules les plus fines (P-trak [CNC] et EEPS) ne se sont pas avérés efficaces pour identifier une émission particulaire, sauf pour les sites S3 et S5. En revanche, l'utilisation du DustTrak DRX (photomètre laser) s'est avérée pertinente dans tous les milieux étudiés. Les agglomérations importantes des NMM constatées par microscopie supportent ces résultats considérant que les sites S3 et S5 sont ceux où les modes principaux de génération sont apparus les plus faibles. La présence de NMM agglomérés dans l'air des milieux a déjà été abondamment documentée (Debia *et al.*, 2016).

Par ailleurs, il n'existe pas de méthodes reconnues pour interpréter les résultats des ILD en considérant aussi le bruit de fond. Le calcul d'un ratio Tâche/Bruit de fond ($R=T/B$), déjà utilisé par Cena et Peters (2011) et présenté systématiquement dans ce rapport pour les sites S1 à S9, ouvre des perspectives intéressantes donnant des résultats facilement interprétables dans le cas de fortes générations ou de générations régulières sur plusieurs minutes, comme lors de ponçage et de pulvérisation de vernis (S6, S8 et S9). Toutefois, l'étude des ratios peut être faussée pour des tâches de courtes durées (par exemple sciage) ou dans des environnements avec un bruit de fond élevé (ex. : procédé chaud, présence de particules ultrafines) (S6). Dans ces cas, une étude des profils graphiques peut permettre de confirmer le potentiel de génération de particules.

Si la méthode de prélèvement sur grilles de microscopie collées à des filtres a systématiquement permis de confirmer la présence des NP d'intérêt dans les milieux de travail, le recours au MPS semble particulièrement prometteur pour améliorer les performances des évaluations, que ce soit pour les oxydes métalliques ou pour les NTC. Ce nouveau dispositif de prélèvement, plus efficace, permet un comptage plus précis des fibres (voir la sous-section 5.2.1.3.2.1) sans manipulation des échantillons. Une concentration de $0,108 \text{ SWCNT/cm}^3$ a ainsi pu être mesurée dans la zone respiratoire d'un travailleur du site S1.

Pour les NTC et les NFC, trois méthodes d'échantillonnage ont été testées simultanément pour évaluer l'exposition personnelle d'un travailleur du site S1 : un BGI cyclone GK 2.69 a été utilisé pour capturer une fraction respirable et deux impacteurs PPI ont été utilisés pour, respectivement, capturer des fractions respirable et thoracique. Des analyses de CE ont par la suite été effectuées selon la méthode NIOSH 5040. Alors que le CE n'a pas été détecté dans les aérosols lors de l'échantillonnage avec un cyclone GK 2.69, les niveaux de CE ont été détectés à l'aide des deux PPI et étaient tous deux au-dessus des niveaux d'exposition recommandés par le NIOSH ($1 \mu\text{g/m}^3$) (NIOSH, 2013). Il faut noter que nous n'avons pas pondéré les résultats pour des durées de 8 heures dans le but de caractériser plus la tâche de travail que l'exposition du travailleur. De plus, il a été démontré que les concentrations de CE mesurées en fraction respirable représentent seulement la moitié des mesures de la fraction thoracique. D'après leurs tailles, les particules des deux fractions peuvent entrer et se déposer dans les voies respiratoires des travailleurs. Le potentiel d'exposition pourrait donc être possiblement sous-estimé en mesurant uniquement une fraction respirable.

Les analyses effectuées dans ce projet lors de la production de SWCNT au site S1 mettent en exergue une limite importante de la méthode de mesure de CE eu égard aux interférences constatées avec les particules de noir de carbone. Kuhlbusch *et al.* (2004) ont précédemment rapporté que les concentrations de CE représentaient 46 à 92 % de la concentration en masse de PM10 au cours de l'emballage de divers types de noir de carbone. Chai *et al.* (2012) présentent quant à eux une méthode pour valider les mesures de CE effectuées selon la méthode NIOSH 5040 en utilisant des grilles préalablement chargées de noir de carbone. La présence de particules de carbone sphériques et fortement agglomérées identifiées comme du noir de carbone, utilisé comme matériel de base lors de la production de SWCNT, a été mise en évidence par les analyses de microscopie. Le comptage des particules a ainsi permis d'estimer que seulement 5 % des particules présentes sur les grilles de microscopie sont ou contiennent des SWCNT. Des analyses complémentaires en spectrométrie Raman ont également indiqué que seuls 4 spectres sur 16 présentaient des profils montrant la présence de SWCNT et que la quantité de SWCNT

dans ces analyses était de moins de 6 %. Les autres spectres correspondaient à des particules de noir de carbone. Il ressort donc des incertitudes quant à l'efficacité de la méthode NIOSH 5040 pour l'évaluation des expositions aux NTC et aux NFC, surtout chez les producteurs de ces NP et chez les utilisateurs de produits bruts non purifiés où la présence de noir de carbone est fortement suspectée.

Dans le cadre de ce projet, nous avons aussi éprouvé, avec succès, la technique d'analyse par ICP-MS pour l'évaluation des oxydes métalliques, à partir d'échantillons personnels ou stationnaires. Comme présenté à la section 2, plusieurs auteurs rapportent aussi l'utilisation de méthodes de prélèvement sur filtre et d'analyses subséquentes par ICP-MS afin de quantifier les expositions à différents oxydes métalliques comme des oxydes d'aluminium, TiO₂ et oxydes de fer (Berges *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2011; Methner *et al.*, 2010a; Methner *et al.*, 2010b; Shepard et Brenner, 2014b)

Finalement, les analyses surfaciques effectuées dans ce projet, avec des pompes d'échantillonnage ou de façon passive avec des porte-grilles, ont permis d'évaluer la dispersion des NMM dans les milieux de travail. Les analyses ont montré la dispersion dans le milieu S8 alors que le confinement de la zone de production a été confirmé au site S1. La contamination des vestiaires avec des NP de titane et des fibres de carbone a été établie au site S4 alors que l'efficacité du nettoyage a été confirmée pour ce même site par une comparaison pré et postnettoyage.

6.2 Développement d'une stratégie d'évaluation améliorée

Les évaluations effectuées dans le cadre de ce projet nous amènent à proposer une stratégie innovatrice permettant une évaluation des expositions aux NMM plus précise, combinant des techniques et méthodes exigeant un minimum de manipulations préanalytiques. La stratégie recommandée pour des évaluations systématiques des milieux de travail qui produisent et utilisent des NMM s'articule en deux phases.

6.2.1 Phase 1 : Évaluation préliminaire

Dans un premier temps, des évaluations utilisant des ILD doivent permettre de reconnaître les tâches de travail qui génèrent des NMM. Il est recommandé d'utiliser au minimum un CNC et un photomètre laser afin d'évaluer la génération de NMM. Ces instruments ont d'ailleurs l'avantage d'être portatifs, relativement simples d'utilisation et de ne pas engendrer de coût d'analyse (autre que les coûts reliés à l'achat et les coûts d'entretien et de calibration annuelle). Un OPC pourrait toutefois être utilisé en remplacement d'un photomètre laser et l'ELPI pourrait servir à remplacer les deux instruments puisqu'il couvre la gamme du CNC et de l'OPC ou du photomètre laser.

Les mesures avec des ILD doivent être complétées par des prélèvements dans l'air et sur les surfaces pour une analyse subséquente par microscopie (MPS + MEB/MET-EDS) permettant de confirmer la nature, la forme et l'état d'agglomération des NMM. L'analyse d'une vingtaine de particules est suffisante pour confirmer la présence des NMM et faire une caractérisation élémentaire des particules prélevées.

6.2.2 Phase 2 : Évaluation approfondie

Lorsque l'exposition des travailleurs est confirmée, une quantification plus poussée peut être souhaitable. Cette deuxième étape de quantification des expositions doit être spécifique aux NMM évalués. Pour les oxydes métalliques, une quantification par ICP-MS peut être utilisée afin d'estimer les expositions. Pour les NTC et les NFC, les analyses de CE, sur la base des recommandations du NIOSH, peuvent être utilisées avec différentes techniques de prélèvement. Il est recommandé de coupler ces mesures avec une analyse quantitative (MPS/Raman) afin de préciser la quantité de NTC présente dans les échantillons surtout lorsque l'on suspecte la présence de noir de carbone.

Selon les cas, des analyses surfaciques complémentaires peuvent aussi être effectuées à cette étape afin d'évaluer la contamination des milieux de travail et les moyens de maîtrise en place (confinement, nettoyage des locaux, captation à la source).

6.3 Considérations relatives à la mise en place de moyens de maîtrise

Pour chaque intervention effectuée dans le cadre de ce projet, un rapport individuel a été remis à l'entreprise participante et, au besoin, une présentation a été effectuée dans les milieux investigués. Ces rapports incluaient la présentation des méthodes, des résultats de mesure en temps réel et des analyses quantitatives et par microscopie, ainsi qu'une évaluation des niveaux d'exposition et des moyens de maîtrise en place. Certaines recommandations ont aussi été formulées dans les milieux de travail. Cette section présente un bref résumé de nos principales observations. Les utilisations de boîtes à gants, de hottes de laboratoire et/ou de systèmes de ventilation par captage à la source ont été rapportées dans différents milieux (S1, S3, S4, S6 et S8). Les boîtes à gants ont été jugées extrêmement efficaces afin de confiner à la source les NMM. La plupart des hottes de laboratoire se sont avérées fortement efficaces ou relativement efficaces lors des évaluations. Il a toutefois été démontré que des particules pouvaient s'échapper des hottes lors de différentes activités. La récupération de nanopoudres directement dans un sac étanche à la sortie du réacteur constitue également un moyen de maîtrise à la source efficace (S1). Le confinement de certaines étapes plus particulièrement susceptibles de générer des nanomatériaux dans des zones spécifiques ou encore le confinement complet du procédé dans une salle dédiée possédant son propre système de ventilation sont aussi des moyens de maîtrise qui se sont révélés efficaces (S1, S2 et S4). Dans plusieurs de ces zones dédiées, la présence de vestiaires contigus (simple ou double) a été notée afin d'éviter la contamination croisée (S1 et S4). Finalement, dans la plupart des milieux de travail, les équipements de protection personnelle respiratoire et cutanée étaient utilisés. Au regard de la protection respiratoire, des équipements de types demi-masque, masque complet, cagoule avec système filtrant, système filtrant motorisé ou encore système à adduction d'air ont été répertoriés. Le port de combinaison de type Tyvex® a aussi été observé dans plusieurs milieux de travail ainsi que l'utilisation de sarraus de laboratoire. Rappelons que seuls les sarraus de laboratoire en matériel non tissé devraient être utilisés (Ostiguy, 2014). Le recours à des protecteurs des avant-bras et à des gants a aussi été observé permettant, d'une part, d'assurer une protection cutanée et, d'autre part, d'éviter de contaminer d'autres zones du milieu de travail.

7. CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de recherche portant sur les méthodes de prélèvement et de caractérisation de NMM ont été réalisés par une équipe multidisciplinaire de l'Université de Montréal, de Polytechnique Montréal et de l'IRSST. Ils visaient à favoriser le développement sécuritaire des nanotechnologies au Québec, domaine en pleine expansion et dans lequel, de fait, le nombre de travailleurs potentiellement exposés aux NMM ne cessera d'augmenter.

Puisque de nombreuses questions demeurent sans réponse par rapport aux effets sur la santé à la suite d'expositions chroniques aux NMM, une approche de prévention est recommandée. L'évaluation des expositions est une étape cruciale de cette démarche. Après une mise à jour de la littérature scientifique sur les expositions aux NMM, un assortiment de techniques et instruments de mesure a été investigué sur une grande variété de NMM (nanotubes, TiO₂, SiO₂, nanofibres, etc.). Il existe toutefois de nombreux autres instruments disponibles qui n'ont pas été évalués dans ce projet. Le lecteur pourra se référer au rapport NanoIndex afin d'avoir des informations complémentaires sur les instruments de prélèvement et de mesure (Asbach, 2016). Par ailleurs, les applications utilisant des nanomatériaux augmentent très rapidement et, comme mentionné plus haut, le nombre de travailleurs exposés suivra cette tendance. Il demeure donc essentiel de procéder comme nous l'avons décrit dans ce document afin d'identifier et de mieux connaître les secteurs et les milieux de travail où les travailleurs sont les plus exposés ainsi que de documenter l'intensité des expositions.

Le fait que les investigations ont été conduites à la fois chez des producteurs et des utilisateurs de NMM (9 milieux de travail québécois visités au total), de même que la combinaison de mesures atmosphériques et surfaciques sont des éléments d'intérêt de cette étude. De fait, cette activité aura notamment permis d'initier des travaux de quantification des NMM par microscopie. Les premiers résultats sont encourageants, mais il demeure toutefois nécessaire de poursuivre les investigations particulièrement au regard du temps d'échantillonnage et de la méthode de comptage (technique, surface).

Finalement, l'étude a permis de proposer des stratégies pour évaluer les expositions professionnelles à différents NMM. Les questions de coûts de mise en œuvre et de faisabilité pour les milieux de travail n'ont pas été envisagées mais devraient faire l'objet de réflexions futures (ex., dresser un cahier des charges pour la conception d'un détecteur de NMM, portable, peu coûteux, versatile et facile d'utilisation). Il est également important de mentionner que ce rapport visait les méthodes de prélèvement et de caractérisation des NMM, mais n'avait pas comme vocation de proposer une démarche intégrée de gestion des risques en lien avec l'utilisation de NMM. Pour la gestion des risques, le lecteur devra se référer au « Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail » (Ostiguy *et al.*, 2014).

BIBLIOGRAPHIE

- AFSSET, 2008. Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement. Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail. Rapport d'expertise collectif, Comité d'experts spécialisés « Agents physiques, nouvelles technologies et grands aménagements », Groupe de Travail « Nanomatériaux - exposition du consommateur et de l'environnement ». Saisine n°2008/005, 207 p.
- Asbach, C., *et al.* 2016. Assessment of personal exposure to airborne nanomaterials: A guidance document. Nanoindex [.http://www.nanoindex.eu/wp-content/uploads/2016/06/Nano_Brosch%C3%BCre.pdf](http://www.nanoindex.eu/wp-content/uploads/2016/06/Nano_Brosch%C3%BCre.pdf)
- ASTM, 2008. D6966 – 08, Standard practice for collection of settled dust samples using wipe sampling. Methods for Subsequent Determination of Metals.
- ASTM, 2014. D5755 Standard test method for microvacuum sampling and indirect analysis of dust by transmission electron microscopy for asbestos structure number surface loading. <http://www.astm.org/Standards/D5755.htm>.
- Baron, A.A., *et al.*, 2002. Evaluation of aerosol release during the handling of unrefined single walled carbon nanotube material. National Institute for Occupational Safety and Health, 22 p.
- Bello, D., *et al.*, 2008. Particle exposure levels during CVD growth and subsequent handling of vertically-aligned carbon nanotube films. Carbon 46, 974-977.
- Bello, D., *et al.*, 2009. Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. Journal of Nanoparticle Research 11, 231-249.
- Bello, D., *et al.*, 2010. Characterization of exposures to nanoscale particles and fibers during solid core drilling of hybrid carbon nanotube advanced composites. Int J Occup Environ Health 16, 434-450.
- Berges, M., *et al.*, 2007. Workplace exposure characterization at TiO₂ nanoparticle production, Proceedings of the 3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health, Taipei, Taiwan, pp. 183-184.
- Birch, M.E., *et al.*, 2011. Exposure and emissions monitoring during carbon nanofiber production--Part I: elemental carbon and iron-soot aerosols. The Annals of occupational hygiene 55, 1016-1036.
- Brouwer, D., *et al.*, 2013. Workplace air measurements and likelihood of exposure to manufactured nano-objects, agglomerates, and aggregates. Journal of Nanoparticle Research 15, 1-14.
- Cena, L., *et al.*, 2015. A Field study on the respiratory deposition of the nano-sized fraction of mild and stainless steel welding fume metals. J Occup Environ Hyg, 12(10):721-728.
- Cena, L., *et al.*, 2014. A novel method for assessing respiratory deposition of welding fume nanoparticles. J Occup Environ Hyg 11, 771-780.
- Cena, L., *et al.*, 2011. A personal nanoparticle respiratory deposition (NRD) sampler. Environmental science & technology 45, 6483-6490.

- Cena, L., Peters, T.M., 2011. Characterization and control of airborne particles emitted during production of epoxy/carbon nanotube nanocomposites. *J Occup Environ Hyg* 8, 86-92.
- Chai, M., *et al.*, 2012. Organic and elemental carbon filter sets: preparation method and interlaboratory results. *Annals of occupational hygiene* 56, 959-67.
- Dahm, M.M., *et al.*, 2013. Occupational exposure assessment in carbon nanotube and nanofiber primary and secondary manufacturers: mobile direct-reading sampling. *The Annals of occupational hygiene* 57, 328-344.
- Dahm, M.M., *et al.*, 2012. Occupational exposure assessment in carbon nanotube and nanofiber primary and secondary manufacturers. *The Annals of occupational hygiene* 56, 542-556.
- Debia, M., *et al.*, 2012a. Caractérisation et contrôle de l'exposition professionnelle aux nanoparticules et particules ultrafines. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Rapport R-746, 66 pages, <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-746.pdf>.
- Debia, M., *et al.*, 2012b. Ultrafine particle (UFP) exposures in an aluminium smelter : Soderberg vs. prebake potrooms. *Environment and Pollution* 1, 2-12.
- Debia, M. *et al.*, 2016 . A systematic review of reported exposure to engineered nanomaterials. *Ann. Occup. Hyg.*, 2016, 1–20.
- Endo, C.A., *et al.*, 2014. Portrait de la nanotechnologie au Québec dans les milieux industriels et de la recherche universitaire et publique. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Rapport R-854, 104 pages, <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-854.pdf>.
- Evans, D.E., *et al.*, 2010. Aerosol monitoring during carbon nanofiber production: mobile direct-reading sampling. *Annals of Occupational Hygiene* 54, 514-531.
- Fleury, D., *et al.*, 2013. Identification of the main exposure scenarios in the production of CNT-polymer nanocomposites by melt-moulding process. *Journal of Cleaner Production* 53, 22-36.
- Fujitani, Y., Kobayashi, T., 2008. Measurement of aerosols in engineered nanomaterials factories for risk assessment. *Nano* 03, 245-249.
- Han, J.H., *et al.*, 2008. Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility. *Inhalation toxicology* 20, 741-749.
- Heitbrink, W.A., *et al.*, 2013. Case study- particle emissions from the processes of machining nanocomposites. EPHB Report No. EPHB 356-19a. 63 pages.
- Huang, G., *et al.*, 2012. Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes. *J Nanopart Res* 14, 1-3.
- Johnson, D.R., *et al.*, 2010. Potential for occupational exposure to engineered carbon-based nanomaterials in environmental laboratory studies. *Environ Health Persp* 118, 49-54.
- Koivisto, A., *et al.*, 2012. Industrial worker exposure to airborne particles during the packing of pigment and nanoscale titanium dioxide. *Inhalation toxicology* 24, 839-849.

- Ku, B.K., *et al.*, 2007. Observation and measurement of anomalous responses in a differential mobility analyzer caused by ultrafine fibrous carbon aerosols. *Journal of Electrostatics* 65, 542-548.
- Kuhlbusch, T., *et al.*, 2011. Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review. *Part Fibre Toxicol* 8, 1-22.
- Kuhlbusch, T., *et al.*, 2004. Number size distribution, mass concentration, and particle composition of PM₁, PM_{2.5}, and PM₁₀ in bag filling areas of carbon black production. *J Occup Environ Hyg* 1, 660-671.
- Lee, J.H., *et al.*, 2012. Continuous 3-day exposure assessment of workplace manufacturing silver nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 14, 1-10.
- Lee, J.H., *et al.*, 2011. Exposure assessment of workplaces manufacturing nanosized TiO₂ and silver. *Inhalation toxicology* 23, 226-236.
- Lee, S.-B., *et al.*, 2010. In-situ characterization of metal nanopowders manufactured by the wire electrical explosion process. *Aerosol Science and Technology* 44, 1131-1139.
- Leskinen, J., *et al.*, 2012. Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *Journal of Nanoparticle Research* 14, 1-16.
- Lo, L.M., *et al.*, 2013. Assessment of nanoparticle emissions from a chemical laboratory using carbon nanotubes. EPHB Report No. 356-18a. 36 pages.
- Maynard, A., *et al.*, 2007. Measuring particle size-dependent physicochemical structure in airborne single walled carbon nanotube agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research* 9, 85-92.
- Maynard, A.D., *et al.*, 2004. Exposure to carbon nanotube material: aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material. *Journal of toxicology and environmental health. Part A* 67, 87-107.
- Methner, M., *et al.*, 2012a. Field application of the nanoparticle emission assessment technique (NEAT): task-based air monitoring during the processing of engineered nanomaterials (ENM) at four facilities. *J Occup Environ Hyg* 9, 543-555.
- Methner, M., *et al.*, 2012b. Evaluation of the potential airborne release of carbon nanofibers during the preparation, grinding, and cutting of epoxy-based nanocomposite material. *J Occup Environ Hyg* 9, 308-318.
- Methner, M., *et al.*, 2010a. Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials—Part B: Results from 12 field studies. *J Occup Environ Hyg* 7, 163-176.
- Methner, M., *et al.*, 2010b. Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials—Part A. *J Occup Environ Hyg* 7, 127-132.
- Monteiro-Riviere, N.A., Riviere, J.E., 2009. Interaction of nanomaterials with skin: Aspects of absorption and biodistribution. *Nanotoxicology* 3, 188-193.

- Motellier, S., *et al.*, 2011. Direct quantification of airborne nanoparticles composition by TXRF after collection on filters, *Journal of Physics: Conference Series* 304, 1, article id. 012009.
- Nilsson, P., *et al.*, 2013. Nano-objects emitted during maintenance of common particle generators: direct chemical characterization with aerosol mass spectrometry and implications for risk assessments. *Journal of Nanoparticle Research* 15, 1-16.
- NIOSH, 2003. NIOSH Method 5040: Issue 3. Diesel particulate matter (as Elemental Carbon). <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5040.pdf>.
- NIOSH, 2009. Approaches to safe nanotechnology: Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Publication 2009-125, 104 pages, <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>.
- NIOSH, 2011. Nanotechnology, 10 critical topic areas, <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/critical.html>.
- NIOSH, 2013. Occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers, *Current Intelligence Bulletin* 65. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-145/pdfs/2013-145.pdf>.
- Noël, A., *et al.*, 2013. Generating nano-aerosols from TiO₂ (5 nm) nanoparticles showing different agglomeration states. Application to toxicological studies. *J Occup Environ Hyg* 10, 86-96.
- Ogura, I., *et al.*, 2011. Onsite aerosol measurements for various engineered nanomaterials at industrial manufacturing plants, *Journal of Physics: Conference Series* 304, 1, article id. 012004.
- Ono-Ogasawara, M., Myojo, T., 2011. A proposal of method for evaluating airborne MWCNT concentration. *Ind Health* 49, 726-734.
- Ono-Ogasawara, M., *et al.*, 2013. Approach to the exposure assessment of MWCNT by considering size distribution and oxidation temperature of elemental carbon, *Journal of Physics: Conference Series* 429, 1, article id. 012004.
- Ostiguy, C., *et al.*, 2010. Les nanoparticules de synthèse - Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST - 2e édition. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Rapport R-646, 159 pages, <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-646.pdf>.
- Ostiguy, C., *et al.*, 2008. Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules - 2e édition. . Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Rapport R-558, 120 pages, <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-558.pdf>.
- Ostiguy, C., *et al.*, 2014. Nanomatériaux : Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail - 2^e édition. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). Rapport R-840, 119 pages, <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-840.pdf>.
- Peters, T.M., *et al.*, 2009. Airborne monitoring to distinguish engineered nanomaterials from incidental particles for environmental health and safety. *Journal of occupational and environmental hygiene* 6, 73-81.

- Rasmussen, P.E., *et al.*, 2013. Metal impurities provide useful tracers for identifying exposures to airborne single-wall carbon nanotubes released from work-related processes. *Journal of Physics: Conference Series* 429, 1, article id. 012007.
- R'Mili, B., *et al.*, 2011. Analysis of particle release using LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy) and TEM (transmission electron microscopy) samplers when handling CNT (carbon nanotube) powders. *J Nanopart Res* 13, 563-577.
- R'mili, B., *et al.*, 2013. Particle sampling by TEM grid filtration. *Aerosol science and Technology* 47, 767-775.
- Raynor, P.C., *et al.*, 2012. Assessing potential nanoparticle release during nanocomposite shredding using direct-reading instruments. *Journal of occupational and environmental hygiene* 9, 1-13.
- Reed, R.B., *et al.*, 2013. Detection of single walled carbon nanotubes by monitoring embedded metals. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15, 204-213.
- Riviere, J.E., *et al.*, 2012. Acute vascular effects of nanoparticle infusion in isolated perfused skin. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 8, 428-431.
- Saathoff, J.G., *et al.*, 2011. In vitro toxicity assessment of three hydroxylated fullerenes in human skin cells. *Toxicology In Vitro* 25, 2105-2112.
- Safe Work Australia, 2010. Developing workplace detection and measurement techniques for carbon nanotubes.
<http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/swa/about/publications/pages/rp201006developingworkplacedetectionandmeasurement>.
- Sahu, M., Biswas, P., 2010. Size distributions of aerosols in an indoor environment with engineered nanoparticle synthesis reactors operating under different scenarios. *Journal of Nanoparticle Research* 12, 1055-1064.
- Schaeublin, N.M., *et al.*, 2012. Does shape matter? Bioeffects of gold nanomaterials in a human skin cell model. *Langmuir* 28, 3248-3258.
- Schlagenhauf, L., *et al.*, 2012. Release of carbon nanotubes from an epoxy-based nanocomposite during an abrasion process. *Environmental science & technology* 46, 7366-7372.
- Shepard, M., Brenner, S., 2014a. Cutaneous exposure scenarios for engineered nanoparticles used in semiconductor fabrication: a preliminary investigation of workplace surface contamination. *Int J Occup Environ Health* 20, 247-257.
- Shepard, M.N., Brenner, S., 2014b. An occupational exposure assessment for engineered nanoparticles used in semiconductor fabrication. *Annals of occupational hygiene* 58, 251-265.
- Shvedova, A.A., *et al.*, 2012. Mechanisms of carbon nanotube-induced toxicity: focus on oxidative stress. *Toxicology and applied pharmacology* 261, 121-133.
- Stone, V., *et al.*, 2010. Engineered nanoparticles: Review of health and environmental safety (ENRHES). Project Final Report. European Commission.
- Tsai, C.S.-J., 2013. Potential inhalation exposure and containment efficiency when using hoods for handling nanoparticles. *Journal of nanoparticle research* 15, 1-12.

- Tsai, C.S-J., *et al.*, 2012. Exposure assessment and engineering control strategies for airborne nanoparticles: an application to emissions from nanocomposite compounding processes. *Journal of Nanoparticle Research* 14, 1-14.
- Tsai, C.S-J., *et al.*, 2009a. Characterization and evaluation of nanoparticle release during the synthesis of single-walled and multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Environmental science & technology* 43, 6017-6023.
- Tsai, C.S-J., *et al.*, 2009b. Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods. *Journal of Nanoparticle Research* 11, 147-161.
- van der Merwe, D., *et al.*, 2009. Nanocrystalline titanium dioxide and magnesium oxide in vitro dermal absorption in human skin. *Cutaneous and ocular toxicology* 28, 78-82.
- Van Landuyt, K.L., *et al.*, 2014. Nanoparticle release from dental composites. *Acta biomaterialia* 10, 365-374.
- Vance, M.E., *et al.*, 2015. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein journal of nanotechnology* 6, 1769-1780.
- Vorbau, M., *et al.*, 2009. Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. *Journal of Aerosol Science* 40, 209-217.
- Witschger, O., *et al.*, 2012. Préconisations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en oeuvre des nanomatériaux. *Cahiers de Notes Documentaires-Hygiène et Sécurité du Travail*, 41-55.
- Woskie, S.R., *et al.*, 2010. Understanding workplace processes and factors that influence exposures to engineered nanomaterials. *Int J Occup Environ Health* 16, 365-377.